Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

152. BAND, 5. HEFT

MIT 4 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 22. AUGUST 1956)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 152 — Heft 5

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Ballczo, H., und **G. Doppler,** Erdalkalianalyse. 2. Teil. Trennung und Bestimmung unter Zuhilfenahme des Fällungsaustausches und der Komplexbildung durch Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA). Mit 3 Textabbildungen 321

Wickbold, R., Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat. 4. Mitteilung. Die Bestimmung des Kupfers 338

Wickbold, R., Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat. 5. Mitteilung. Die Bestimmung des Cadmiums 342

Rao, G. Gopala, V. Narayana Rao and **G. Somidevamma,** Volumetric Titration of Iron (III)-Salts with Disodium EDTA, using Fe^{II}-Cacotheline as Indicator 346

Rao, G. Gopala, and **T. P. Sastri,** Induced Reactions in Cerimetry. Part I . 351

Joshi, M. K., A Thiocyanate-Ceriometric Determination of Silver and Copper 355

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Erdalkalianalyse

II. Teil: Trennung und Bestimmung unter Zuhilfenahme des Fällungsaustausches und der Komplexbildung durch Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA)

Von

H. Ballczo und G. Doppler

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. April 1956)

I. Einleitung

Wie erst vor kurzem berichtet[5], ist das Prinzip des Fällungsaustausches nicht für alle Fälle einer Erdalkali-Ionentrennung brauchbar. Der Anwendbarkeit des Fällungsaustausches sind nämlich Grenzen gesetzt, die von der Zusammensetzung des Probematerials wie auch von der geforderten Genauigkeit abhängen.

So ist die Erfassung kleiner Strontiummengen in diesem Arbeitsgang vor allem durch die doppelte Fällung des Oxalates nicht mehr quantitativ und damit mit zu großen Fehlern behaftet. Aber auch kleine Bariummengen (< 10 mg) verursachten Schwierigkeiten bei der Auswaage. Während das Barium wohl quantitativ gefällt und damit auf dem Umweg über einen Natriummetaphosphataufschluß komplexometrisch bestimmt werden kann[3], ist dies bei kleinen Strontiummengen (selbst bei Abwesenheit von Barium-Ionen und Anwesenheit von viel Magnesium-Ionen) nicht mehr möglich, da hier der Fehler durch die notwendige doppelte Fällung unvermeidbar geworden ist.

Die bisher zur Trennung der Erdalkali-Ionen noch angewandten Trennungsmethoden der selektiven Fällung[17, 21] (Chromat, Silicofluorid) bzw. selektiven Lösung[17, 21] (konz. Salpetersäure[7, 29, 34, 44], Äther-Salzsäure[22, 27], Butanol-Salzsäure[24], Gemisch von absolutem Alkohol und absolutem Äther[20], Butanol[39], Amylalkohol[12], verschiedene Äther[10, 25, 41]) waren uns zwar bekannt, doch schienen sie für unsere beabsichtigten Extremfälle ebenfalls keine brauchbare Lösung zu ergeben. Lediglich die von B. Sansoni[35] zunächst nur qualitativ empfohlene Extraktion des Calciumnitrates mit Eisessig konnte zur quantitativen Abtrennung kleiner Strontiummengen dort brauchbar gemacht werden, wo der Fällungsaustausch zu kleine Verbrauche an Maßlösung ergab.

Wir versuchten daher, entsprechend einem erstmals von R. Přibil u. L. Fiala[19, 32] eingeschlagenen Weg folgend, Trennungsmöglichkeiten

nicht nur für die Oxalate, sondern auch für die Sulfate und Chromate aller Erdalkali-Ionen unter Zusatz der Äthylendiamintetraessigsäure genauestens zu ergründen.

Endlich wurde auch die Bestimmung kleinster Mengen in den Analysengang miteinbezogen, um so eine möglichst universale Erdalkalitrennung zu gewährleisten.

II. Systematische Untersuchungen der Fällungs- und Trennungsmöglichkeiten bei Anwesenheit von Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA)

a) Fällungsmöglichkeiten

Bekanntlich nimmt die Stabilität der Komplexe mit EDTA in der Reihenfolge Calcium > (Magnesium) ~ Strontium > Barium ab[36]. Daher scheint die Annahme berechtigt, daß die Zugabe von EDTA bei der Fällung mit einem Anion, dessen Erdalkalisalze bei Einhaltung der gleichen Reihenfolge schwerer löslich werden, eine Verbesserung des Trenneffektes bedingen müßte, während bei umgekehrtem Verhalten der Löslichkeiten vermutlich mit einer Verschlechterung des Trenneffektes zu rechnen sein wird.

Hieraus ergibt sich, daß für die Trennung der Erdalkali-Ionen wahrscheinlich nur das Sulfat- oder Chromat-Ion geeignet sein wird, während das Oxalat-Ion zufolge seines umgekehrten Löslichkeitsverhaltens weniger Aussicht auf Erfolg verspricht. Eine Carbonatfällung ist wegen der zu starken Komplexbindung der Erdalkali-Ionen im alkalischen Gebiet überhaupt unmöglich.

Diese Überlegungen sind allerdings nur qualitativer Natur und können daher eine quantitative systematische Untersuchung nicht ersetzen.

Wir versuchten sowohl nach Zusatz von EDTA nur Barium als Sulfat bzw. Chromat auszufällen als auch den umgekehrten Fall des komplexen Inlösunghaltens von Barium unter Ausfällung des Calciums und Strontiums als Oxalat. Für alle diese Fälle mußte zunächst untersucht werden, in welchem p_H-Bereich eine quantitative Fällung des schwerer löslichen bei einer vollständigen Löslichkeit des leichter löslichen Ions durchführbar ist.

Zu diesem Zwecke wurden die Fällungsbedingungen an reinen Salzlösungen jeweils nur eines Kations ermittelt und anschließend daran erst die Trennungsversuche durchgeführt. Reine Erdalkalisalzlösungen eines p_H-Wertes von 1 bzw. 10 versetzten wir mit EDTA in geringem Überschuß und der äquivalenten Menge Fällungsreagens. Nun wurde die p_H-Skala durch Zugabe von Ammoniumacetat, Ammoniak und Natronlauge bzw. Essigsäure, Citronensäure und Salzsäure kontinuierlich durchschritten und das Gebiet abgegrenzt, in welchem eine Fällung eintrat.

Das doppelte Durchschreiten der p_H-Skala erwies sich als notwendig, um Verzögerungserscheinungen, die beim Ausfallen des Niederschlages eingetreten waren, zu erkennen und zu vermeiden.

Zur Feststellung der quantitativen Fällbarkeit wurden innerhalb des p_H-Bereiches, in dem Fällung eintrat, Analysen durchgeführt. Die p_H-Messung erfolgte an einem p_H-Meter der Fa. Seibold-Wien (Type GV 52) mittels einer Kette (Hochtemperatur)glaselektrode — gesättigte Kalomelelektrode. Die so erhaltenen Ergebnisse faßten wir in Diagramme zusammen.

So konnten wir feststellen, daß das Barium als Sulfat aus komplexonhaltiger Lösung je nach der Größe des Konzentrationsverhältnisses Komplexon: Sulfat-Ion bei p_H 7,5—8,0 auszufallen beginnt und im sauren

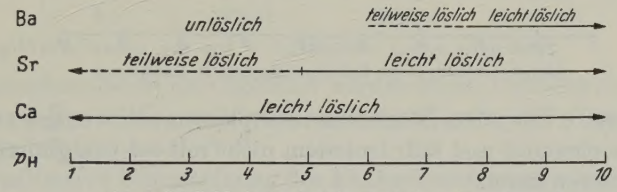


Abb. 1. Löslichkeit der Erdalkalisulfate in Komplexon[4]

Gebiet keine Lösungstendenz zeigt. Die quantitative Erfassung des Bariums gelingt bei p_H-Werten, die kleiner als 5,8—6,0 sind. Eine Fällung aus extrem sauren Lösungen wurde allerdings nicht vorgenommen.

Unter gleichen Versuchsbedingungen fällt das Strontiumsulfat erst bei p_H-Werten unter 5 aus. Quantitative Strontiumsulfatfällungen konnten jedoch nicht erzielt werden.

Das Calciumsulfat zeigte weitgehende Löslichkeit in Komplexonlösungen jeglichen p_H-Wertes. Die Löslichkeiten der Erdalkalisulfate in Abhängigkeit vom p_H-Wert werden in Abb. 1 dargestellt[4].

Bei der Überprüfung der Bariumchromatfällung aus komplexonhaltiger Lösung trat sowohl bei p_H-Änderung vom alkalischen zum sauren Bereich als auch in der umgekehrten Richtung zwischen p_H 4 und 6 Niederschlagsbildung ein. Quantitative Fällungen erhält man zwischen p_H 4,5 und 5,2 (s. Tab. 1).

Tabelle 1. *Fällung des Bariums aus komplexonhaltiger Lösung mit Chromat-Ion*

Nr.	p_H	Auswaage mg $BaCrO_4$	mg Barium		Fehler	
			gegeben	gefunden	in mg	in %
289	5,1	37,0	22,55	22,40	— 0,15	— 0,7
291	5,0	74,1	45,10	44,85	— 0,25	— 0,6
287	4,9	18,4	11,27	11,14	— 0,13	— 1,2
288	4,6	37,4	22,55	22,64	+ 0,09	+ 0,4
290	4,5	74,6	45,10	45,15	+ 0,05	+ 0,1

Unter gleichen Bedingungen bleibt Strontiumchromat in Lösung. Selbst nach Zusatz von weiterem Fällungsmittel (Chromat-Ion) bzw. Animpfen durch Bariumchromat konnte im gesamten p_H-Bereich auch keine Fällung erzwungen werden (Abb. 2).

Der Vollständigkeit halber untersuchten wir in der gleichen Weise auch die Löslichkeitsverhältnisse bei den Erdalkalioxalaten. Bewiesen doch die Untersuchungen von R. Přibil u. L. Fiala[19, 32] an der sauberen Trennungsmöglichkeit des Calciums vom Magnesium als Oxalat in essigsaurer, komplexonhaltiger Lösung, daß die Komplexonchemie auch wider

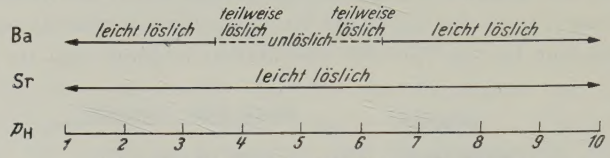


Abb. 2. Löslichkeit der Erdalkalichromate in Komplexon

alles qualitative Erwarten (Magnesiumkomplexonat ist weniger stabil als Calciumkomplexonat und fällt trotzdem nicht mit aus) zu günstigen Ergebnissen führen kann.

Beim Durchschreiten des p_H-Bereiches von 10 nach 1 zeigte Barium keine Fällung mit Oxalat-Ion. Erst später erwies sich, daß es sich bei den gewählten Fällungsbedingungen nur um eine Fällungsverzögerung handeln dürfte. Bariumoxalat besitzt nämlich die Eigenschaft, bei Verschiebung des p_H-Wertes nach dem sauren Gebiet hin auch bei einer Wartezeit von 48 Std in dem für die Fällung sonst optimalen Gebiet um den p_H-Wert 3,5 nicht auszufallen. Wird hingegen die Fällung durch Abpuffern einer salzsauren Lösung vorgenommen, dann beginnt Bariumoxalat bereits bei p_H 1,7 auszufallen und erreicht bei p_H-Werten um 3,5 ein Maximum der Fällbarkeit. Eine quantitative Fällung tritt jedoch nicht ein. Die übersättigte Bariumoxalatlösung, die sich durch p_H-Änderung von 10 nach 3,5 ergab, ist ferner gegen spätere Zugabe eines Überschusses an Fällungsreagens sowie in weit höherem Maße gegen Kristallisationskeime, insbesondere Calciumoxalat, empfindlich, so daß eine Auswertung für quantitative Trennungen nicht in Frage kommen dürfte.

Ein ähnliches Verhalten konnte beim Strontium nicht festgestellt werden. Hier waren die Fällbarkeitsbereiche in beiden Richtungen der p_H-Skala dieselben. Strontiumoxalat fällt im p_H-Gebiet zwischen 2 und 5,5 aus, so daß der Versuch einer quantitativen Strontiumbestimmung bei p_H-Werten von 3,5, 4 und 4,5 vorgenommen wurde. Aus den gefundenen Ergebnissen (s. Tab. 2) geht hervor, daß die quantitative Fällung des Strontiums im p_H-Gebiet von 3,5—4,0 möglich ist. Der geringe Spielraum von 0,5 Einheiten erfordert eine exakte p_H-Einstellung, die auch durch Eingabelung mit Hilfe zweier passender Indicatoren (etwa Methylorange

Tabelle 2. *Strontiumoxalatfällung aus komplexonhaltiger Lösung*

Nr.	p_H	mg Strontium		Fehler	
		gegeben	gefunden	in mg	in %
240	4,5	147,9	142,6	— 5,3	— 3,6
241	4,5	147,9	128,9	— 19,0	— 12,8
246	4,5	73,93	65,05	— 8,88	— 12,0
249	4,5	29,57	22,33	— 7,24	— 24,5
242	4,0	147,9	148,5	+ 0,6	+ 0,4
243	4,0	147,9	146,9	— 1,0	— 0,7
247	4,0	73,93	73,47	— 0,46	— 0,6
250	4,0	29,57	29,20	— 0,37	— 1,3
244	3,5	147,9	148,3	+ 0,4	+ 0,3
245	3,5	147,9	148,9	+ 1,0	+ 0,7
248	3,5	73,93	73,68	— 0,25	— 0,3
251	3,5	29,57	29,55	— 0,02	— 0,1

Die p_H-Werte waren nur auf $\pm$ 0,1 Einheit genau eingestellt.

und Bromphenolblau) durchgeführt werden kann. Dabei ist zu beachten, daß die p_H-Einstellung möglichst nach der Zugabe der nötigen Oxalatmenge zu erfolgen hat[13, 15, 38].

Die qualitative Untersuchung des Fällbarkeitsbereiches beim Calciumoxalat ergab, daß eine quantitative Fällung zwischen den p_H-Werten 3,0 und 5,5 am ehesten erwartet werden darf. Eine teilweise Fällung tritt darüber hinaus bis zu den p_H-Werten 2,0 und 7,5 auf, wobei die Grenzen durch das Konzentrationsverhältnis Komplexon : Oxalat-Ion bestimmt werden. Diese Erkenntnis führte zum Versuch quantitativer Calciumfällungen bei den p_H-Werten 3, 4, 5 und 6 (s. Tab. 3). Die Analyse zeigte

Tabelle 3. *Calciumoxalatfällung aus komplexonhaltiger Lösung*

Nr.	p_H	mg Calcium		Fehler	
		gegeben	gefunden	in mg	in %
252	6	58,75	53,33	— 5,42	— 9,2
253	6	58,75	59,08	+ 0,33	+ 0,6
260	6	5,88	5,91	+ 0,03	+ 0,5
264	6	4,70	4,52	— 0,18	— 3,8
254	5	58,75	58,52	— 0,23	— 0,4
255	5	58,75	58,64	— 0,11	— 0,2
261	5	5,88	5,92	+ 0,04	+ 0,7
265	5	4,70	4,73	+ 0,03	+ 0,6
256	4	58,75	58,44	— 0,31	— 0,5
257	4	58,75	58,28	— 0,47	— 0,8
262	4	5,88	5,90	+ 0,02	+ 0,3
266	4	4,70	4,71	+ 0,01	+ 0,2
258	3	58,75	58,28	— 0,47	— 0,8
259	3	58,75	58,24	— 0,51	— 0,9
263	3	5,88	5,87	— 0,01	— 0,2
267	3	4,70	4,65	— 0,05	— 1,1

Die p_H-Werte waren nur auf $\pm$ 0,1 Einheit genau eingestellt.

Tabelle 4.
Gemeinsame Strontium- und Calciumoxalatfällung aus komplexonhaltiger Lösung

Nr.	pH	Calcium	Strontium	Summe: Calcium + Strontium			
				ml Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$-Lösung		Fehler	
		gegeben in mg		berechnet	gefunden	in ml	in %
272	4,1	58,75	73,93	46,19	46,06	— 0,13	— 0,3
273	3,5	58,75	73,93	46,19	46,39	+ 0,20	+ 0,4
274	3,9	29,38	147,9	48,40	48,61	+ 0,21	+ 0,4
275	3,6	29,38	147,9	48,40	48,67	+ 0,27	+ 0,6
276	4,2	11,75	221,8	56,48	55,11	— 1,37	— 2,4
277	3,7	11,75	221,8	56,48	56,70	+ 0,22	+ 0,4
278	4,0	5,88	295,7	70,42	70,92	+ 0,50	+ 0,7
279	3,4	5,88	295,7	70,42	70,22	— 0,20	— 0,3

einen Bereich quantitativer Fällbarkeit des Calciumoxalates zwischen pH-Werten von 3 und 5. Bei gemeinsamen Fällungen von Calcium- und Strontiumoxalat kann die Breite dieses Gebietes nicht ausgenützt werden, weil das beim Strontium gefundene pH-Gebiet vollkommener Fällbarkeit eingehalten werden muß. An Hand einiger Beleganalysen wurde erwiesen, daß die gemeinsame Fällung von Calcium- und Strontiumoxalat aus komplexonhaltiger Lösung bei pH 3,5—4,0 ebensogute Werte wie aus komplexonfreier Lösung liefert (s. Tab. 4).

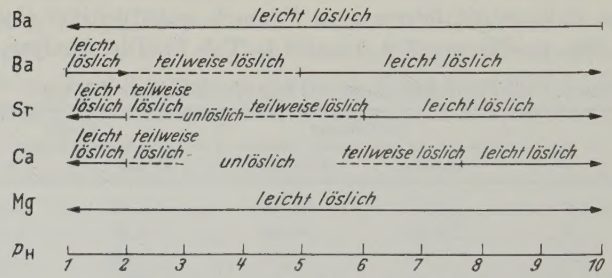


Abb. 3. Löslichkeit der Erdalkalioxalate in Komplexon

Die Überprüfung einer etwaigen Magnesiumoxalatfällung wurde im Hinblick auf die beim Bariumoxalat gemachten Erfahrungen mit größter Sorgfalt und Berücksichtigung aller zu erwartenden Umstände durchgeführt (Abb. 3). Dabei konnte in Übereinstimmung mit den Arbeiten von R. Přibil u. L. Fiala[19, 32] unter keinen Bedingungen eine Fällung des Magnesiumoxalates aus mit Komplexon versetzter Lösung erhalten werden.

b) Trennungsmöglichkeiten

Nach Abb. 1 (S. 323) könnte erwartet werden, daß das Barium als Sulfat auch neben Strontium quantitativ zur Ausfällung kommt. Die näheren

Tabelle 5.
Barium-Strontiumtrennung mit Sulfat-Ion aus komplexonhaltiger Lösung

Nr.	gegeben mg		mg Barium		Fehler			
	Barium	Strontium	gefunden		in mg Ba^{++}		in %	
			a)	b)	a)	b)	a)	b)
238	11,28	—	11,32	—	+ 0,04	—	+ 0,4	—
231	11,28	14,79	11,52	11,25	+ 0,24	— 0,03	+ 2,1	— 0,3
232	11,28	29,57	13,06	11,26	+ 1,78	— 0,02	+ 15,8	— 0,2
233	11,28	73,93	19,56	11,26	+ 8,28	— 0,02	+ 73,4	— 0,2
234	11,28	147,9	17,01	11,20	+ 5,73	— 0,08	+ 50,8	— 0,7
235	22,55	73,93	29,48	22,42	+ 6,93	— 0,13	+ 30,7	— 0,6
236	22,55	147,9	31,23	22,33	+ 8,68	— 0,22	+ 34,1	— 1,0

a) 1. Fällung (p_H 5,4—5,7), b) 2. Fällung mußte nach Natriummetaphosphat-aufschluß[3,4] und neuerlichem Komplexonzusatz (p_H 5,6—5,8) vorgenommen werden, da das geglühte Bariumsulfat in Komplexon nur schwer löslich ist.

Untersuchungen hierüber (s. Tab. 5) zeigten jedoch eine deutliche Mitfällung von Strontiumsulfat. Wohl kann das so gefällte (p_H 5,5—6,0) Bariumsulfat durch Umfällung aus ammoniakalischer Komplexonlösung[14] weitestgehend gereinigt werden, doch würde dies gegenüber den bereits angewandten Methoden sowohl arbeitstechnisch als auch zeitmäßig keinen Vorteil bedeuten (vgl. auch [4]).

Im Gegensatz zur Sulfattrennung gelingt die Abtrennung des Bariums als Chromat im p_H-Bereich zwischen 4,5 und 5,2 sehr einfach. Als Beleg hierfür werden später Analysen von Modellmineralen (Nr. 325—336) angeführt. Zum Unterschied von der Oxalatfällung erwies es sich als vorteilhafter, bei der Bariumchromatfällung aus komplexonhaltiger Lösung zuerst den p_H-Wert genau einzustellen und erst dann die Fällung durch Zugabe von Reagens vorzunehmen. Wichtig ist es, nach der Fällung den p_H-Wert der überstehenden Lösung nochmals zu kontrollieren und, wenn notwendig, neu einzustellen. Als besonders günstig hat es sich erwiesen, wenn die Lösung vor der Fällung den p_H-Wert 5 hatte. Ändert sich durch die Fällung der p_H-Wert nicht weiter als bis 4,5, was durch gute Pufferung erreicht werden kann, dann ist diese Änderung ohne jeden Belang. Wir stellten bei unseren Versuchen den p_H-Wert durch Zugabe einiger Milliliter Eisessig und Versetzen mit Ammoniak unter Überprüfung des p_H-Wertes mit dem Seibold-p_H-Meter ein. Nach der Fällung wurde je nach Bedarf mit etwas Ammoniak der p_H-Wert nachgestellt.

Die nun nachfolgende Oxalatfällung des Strontiums und Calciums wird durch die Anwesenheit des Chromat-Ions in Übereinstimmung mit der Literatur[40] nicht gestört. Doch reduziert die Komplexonlösung unter obigen Fällungsbedingungen einen Großteil des Chromat-Ions zu Chrom-(III)-Ion, das aber mit dem noch vorhandenen überschüssigen Komplexon sofort reagiert[33] und in einem sehr weiten p_H-Bereich[16, 37] genügend

stabile Komplexe bildet. Die gefällten Oxalate sind auch tatsächlich frei von jeder Verunreinigung durch Chrom(III)-Ion. Das rein oberflächlich anhaftende violette Chrom(III)-komplexonat verfärbt wohl äußerlich die Niederschläge, ist aber leicht durch 1%ige Ammoniumoxalatlösung sichtbar zu beseitigen.

Nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen müßte ferner eine Abtrennung des Calciums bei p_H-Werten zwischen 5,7 und 6,0 und des Strontiums bei p_H-Werten zwischen 4,2 und 4,5 vom Strontium bzw. Barium als Oxalat in den Bereich der Möglichkeiten gezogen werden. Eingehende Untersuchungen zeigten jedoch, daß in keinem Fall die zur quantitativen Fällung notwendigen Bedingungen mit jenen für das Inlösunghalten der anderen Ionen in Einklang gebracht werden können.

Die Abtrennung der Summe der Erdalkali-Ionen vom Magnesium ist keinesfalls vollständig. Wohl ist die Mitfällung des Magnesiums bei der Abtrennung des Calciums als Oxalat vollkommen ausgeschlossen[19, 32], jedoch ist die Ausfällung des Bariums und Strontiums unter den üblichen Bedingungen nicht quantitativ. Lediglich bei p_H-Werten zwischen 3,5 und 4,0 gelingt es nach vorheriger Abtrennung des Bariums als Chromat das Calcium samt Strontium als Oxalat vom Magnesium quantitativ abzutrennen. Barium ist wegen seiner zu großen Löslichkeit auf keinen Fall vollständig in den Oxalatniederschlag zu bekommen.

Eine Abtrennung des Magnesiums aus dieser Lösung ist wegen des Gehaltes an Chromat-Ion, Chromkomplexonat und Komplexon wohl nicht einfach durchführbar, so daß hier die komplexometrische Summenbestimmung[36] oder eine direkte colorimetrische Bestimmung[1, 23, 26, 42] bevorzugt werden müßten.

III. Praktische Anwendung

a) Trennverfahren

Im wesentlichen lassen die aus der systematischen Übersicht sich ergebenden Trennverfahren in drei Grundtypen einteilen. Dabei wollen wir die Abtrennung des Bariums vom Strontium und Calcium mit I, die Abtrennung des Calciums vom Strontium und Barium mit II und schließlich die Trennung des Strontiums vom Calcium mit III bezeichnen.

Type I: Ba—(Sr, Ca).

Durch Zugabe von Komplexon gelingt es zunächst unschwer das Magnesium gegen die oben besprochenen Fällungsreaktionen der Erdalkali-Ionen einwandfrei zu maskieren. Um das Barium, von kleinen Mengen (0,5%) angefangen bis hinauf zu Hauptmengen, von den übrigen Erdalkali-Ionen quantitativ abzutrennen, ist es am einfachsten, dieses als Chromat aus der mit Komplexon versetzten Lösung auszufällen (p_H 4,5—5,2). Die weitere Trennung erfolgt nach gemeinsamer Fällung des Strontiums und Calciums als Oxalat (p_H 3,5—4,0) nach Type III.

Type II: Ca—(Sr, Ba).

Für den sehr häufigen Fall der überwiegenden Anwesenheit von Calcium wird man dieses direkt als Oxalat aus der komplexonhaltigen Lösung zunächst nur von sämtlichem Magnesium abtrennen können (p_H 3,0—5,0). Von den übrigen unvollständig mitausgefallenen Erdalkali-Ionen, die man in diesem Arbeitsgang nicht bestimmen kann, trennt man am einfachsten durch einen Fällungsaustausch mit Kaliumcarbonat-Kaliumoxalatlösung[5] ab. Der so verbleibende Rückstand (bestehend aus Calciumoxalat, Strontiumcarbonat und Bariumcarbonat) wird mit Schwefelsäure (1:4) behandelt, filtriert und im Filtrat das Calcium permanganatometrisch (als äquivalente Oxalatmenge) bestimmt.

Type III: Sr—Ca.

Um das Strontium vom Calcium, welche beide nach gemeinsamer Fällung stets als Oxalate vorliegen, wirksam abtrennen zu können, gibt es je nach dem Mengenverhältnis zwei Möglichkeiten:

1. Für den Fall einer nicht zu kleinen Strontium- (bzw. Calcium-)menge genügt der Fällungsaustausch mit Kaliumcarbonat-Kaliumoxalatlösung[5].

2. Für kleinere Mengen an Strontium (bzw. Calcium) wird obiger Weg zu keinem genau genug meßbaren Permanganatverbrauch führen. In solchem Falle wird der Niederschlag (Calciumoxalat und Strontiumcarbonat) mit verdünnter Salpetersäure in die Nitrate übergeführt und mit an Strontiumnitrat gesättigtem Eisessig * behandelt. Strontiumnitrat bleibt ungelöst zurück und kann nach kurzem Waschen acidimetrisch[7, 9] oder komplexometrisch bestimmt werden. Eine sehr kleine Menge Calcium müßte zufolge des im Eisessig gelösten Strontiumnitrates als Differenz gegen den Eisessigleerwert (gleiche Menge) ebenfalls acidimetrisch[7, 9] oder komplexometrisch bestimmt werden. Dabei ist das Prinzip der Rücktitration als Doppeltitration[2] angewandt.

Für den Fall der Anwesenheit und Bestimmung ganz kleiner Mengen von Erdalkali-Ionen ($< 0{,}5\%$) schlagen wir ihre selektive Abtrennung durch die vorbehandelten Aluminiumoxydsäulen[7, 8] vor.

Type Ia: Ba—(Sr, Ca).

Kleine Mengen Barium werden vorteilhaft direkt an einer mit 0,1 n Salpetersäure vorbehandelten Aluminiumoxydsäule[4, 8] noch vor dem Zusatz von Komplexon selektiv angereichert und gleichzeitig von sämtlichen anderen noch anwesenden Ionen abgetrennt. Dabei darf Strontium eine Konzentration von 200 μg[8], Calcium von 150 μg und Magnesium von 100 μg[4] je Milliliter nicht übersteigen. Die Bestimmung des Bariums kann amperometrisch[8] oder komplexometrisch[3] erfolgen.

* Eisessig erwies sich als ebensogut geeignet wie die von W. Noll[29] empfohlene Salpetersäure von der Dichte 1,450. Barium- und Strontiumnitrat sind darin unlöslich, während Calcium- und Alkalinitrat ebenso wie Aluminium- und Eisennitrat in Lösung gehen.

Nach Zusatz von Komplexon zum Säulenfiltrat werden wieder Calcium und Strontium als Oxalat bei p_H 3,5—4,0 gefällt und weiter nach Type III behandelt.

Type IIa: Ba, Sr—(Ca).

Je nach den Mengenverhältnissen wird man folgende Fälle zu unterscheiden haben:

1. Bei Anwesenheit von viel Barium neben nur wenig Strontium fällt man jenes am besten als Chromat nach Type I aus, zerstört hernach das Komplexon durch Zugabe von Perhydrol[28], bringt auf einen p_H-Wert von etwa 8—9 und reichert das Strontium (neben einem Teil des Calciums sowie der noch in Lösung verbliebenen Spur Barium) an der mit 1 n Natronlauge vorbehandelten Aluminiumoxydsäule[7] an. Nach der Elution des Strontiums (neben Calcium und Bariumspuren) mit verdünnter Salpetersäure wird die Lösung durch die sauer vorbehandelte Aluminiumoxydsäule nach Type Ia von der Bariumspur befreit. Der weitere Arbeitsverlauf kann dem von Type III/2 angeglichen werden.

2. Sind jedoch Barium und Strontium in sehr kleinen Mengen anwesend, dann fällt die Ausfällung des Bariums als Chromat weg und es kann direkt wie oben beschrieben (Type IIa/1) verfahren werden. Lediglich das Barium wird dann erst von der zweiten, sauer vorbehandelten Säule in seiner Gesamtmenge eluiert und nach Type Ia bestimmt.

b) Bestimmungsverfahren

Barium

Gravimetrisch

1. Sowohl bei der Nachfällungsmethode[5] als auch bei der selektiven Ausfällung des Bariums aus komplexonhaltiger Lösung benutzten wir Ammoniumsulfat zur Fällung. Die Fällung mit Amidosulfonsäure[43] oder Dialkylsulfat[18], die sich sonst so ausgezeichnet bewährt hat, ist hier wegen der p_H-Beschränkung nicht anwendbar. Trotzdem konnten wir nach genügend langem Stehenlassen (mindestens 6 Std) gut filtrierbare, grobkristalline Niederschläge erhalten. Nach den neuesten Pyrolysekurven von S. Peltier u. Cl. Duval[30] glühten wir das Bariumsulfat bei Temperaturen zwischen 800 und 900° C und erhielten so auch einwandfreie Resultate (vgl. [5]).

2. Als Chromat wurde das Barium tropfenweise nach Einstellung des p_H-Wertes auf 4,5—5,2 aus der komplexonhaltigen Lösung mit Ammoniumchromat gefällt. Die so erhaltene Fällung ist frei von Strontium und muß nicht mehr umgefällt werden. Gewaschen wurde nur mit wenig kaltem Wasser, getrocknet bei 180° C[30].

Maßanalytisch

3. Bariumsulfat kann bei Vorliegen sehr kleiner Mengen (< 10 mg) genauer maßanalytisch bestimmt werden. Dazu wird es bei Temperaturen um 1000° C mit Natriummetaphosphat in das Natriumbariumorthophosphat übergeführt, mit Salzsäure abgeraucht, in einem gemessenen Überschuß an Komplexonlösung gelöst und hernach mit Magnesiumchloridmaßlösung gegen Eriochromschwarz T-Tropäolin OO-Mischindicator zurücktitriert[3, 4].

4. Will man das ausgefällte Bariumchromat nicht auswägen oder ist seine Absolutmenge schon so gering, daß seine Auswaage mit zu großen Fehlern behaftet

wäre, dann kann man das Bariumchromat in Perchlorsäure lösen, mit einer gemessenen Menge Eisen(II)-chlorid reduzieren und den Überschuß an Eisen(II)-Ion mit Kaliumpermanganatmaßlösung zurücktitrieren. Dabei verwendeten wir vorteilhaft o-Phenanthrolin[11] als Endpunktsanzeiger. So wird schon 1 Tropfen 0,01 n Kaliumpermanganatlösung am deutlichen Farbwechsel von Orangerot nach Graublau erkannt, während erst 2—3 Tropfen 0,01 n Kaliumpermanganatlösung das Titrationsende ohne o-Phenanthrolinzusatz anzuzeigen vermögen. Dabei wurde selbstverständlich die Rücktitration als „Doppeltitration[2]" ausgeführt (s. Tab. 6).

Tabelle 6. *Bestimmung des Bariums nach Fällung aus komplexonhaltiger Lösung (p_H 5) und Auflösen in 20%iger Perchlorsäure durch Rücktitration des überschüssigen Eisen(II)-chlorids mit 0,01 n Kaliumpermanganatlösung*

Nr.	ml Verbrauch an 0,01 n $KMnO_4$-Lösung			mg Barium		Fehler	
	V_1	V_2	V_1—V_2	gegeben	gefunden	in mg	in %
301	29,95	4,38	25,57	11,28	11,37	+ 0,09	+ 0,80
302	29,95	4,47	25,48	11,28	11,33	+ 0,05	+ 0,44
303	17,95	6,94	11,01	4,94	4,90	— 0,04	— 0,81
305	12,35	7,95	4,40	1,976	1,958	— 0,018	— 0,92

Das Titrationsvolumen betrug etwa 100 ml. Als Redoxindicator wurde o-Phenanthrolin verwendet. Titriert wurde bei Zimmertemperatur, Nr. 305 bei 60° C (schärferer Umschlag). Die Titration wurde als Doppeltitration[2] ausgeführt: V_1 Titration des Leerwertes, V_2 Rücktitration der Probe.

5. Um die an der Säule zurückgehaltenen Spuren an Barium bestimmen zu können, löst man das eluierte Bariumnitrat (das höchstens noch durch Spuren an Eisen und Aluminium verunreinigt sein kann) in einer genau bekannten Menge (1 oder 2 ml) 0,01 m Komplexonlösung (gegebenenfalls unter Zugabe einiger Tropfen Triäthanolamin zur Maskierung des Eisens und Aluminiums[31] und titriert mit 0,001 m Magnesiumchloridmaßlösung gegen Eriochromscharz T-Tropäolin OO-Mischindicator[3] zurück.

6. Sollte hierbei der Verbrauch zu gering sein, d. h. bei Vorliegen von Mengen unter 100 μg, wendet man die doppelte Chromatfällung (mit einer genau bekannten Zusatzmenge an Barium zu Probe und Leerwert) und die amperometrische Rücktitration des Überschusses der ebenfalls genau bekannten Chromatzusatzmenge mit perchlorsaurer 0,001 n Eisen(II)-sulfatlösung an. Die Differenz der amperometrisch ermittelten Rücktitrationsverbrauche ergibt (frei vom durch die Löslichkeit des Bariumchromates verursachten Fehler) den genauen Bariumwert[8].

Strontium

Gravimetrisch

Obwohl man Strontium im Prinzip ebenso wie Barium als Sulfat bestimmen und auswägen könnte, ist es im Zuge der Trennverfahren an keiner Stelle notwendig geworden, von dieser recht genauen, aber immerhin eine größere Strontiummenge erfordernden Bestimmungsmethode Gebrauch zu machen.

Maßanalytisch

1. Das dem Strontium-Ion äquivalente, durch den Fällungsaustausch in Lösung gegangene Oxalat-Ion kann je nach der Menge mit 0,1 n bzw. 0,01 n Kaliumpermanganatlösung nach Zusatz von Schwefelsäure bestimmt werden. Dabei ist

für die Verwendung von 0,01 n Kaliumpermanganatlösung Ferroin[11] als Endpunktsanzeiger zu bevorzugen. Wie schon im I. Teil dieser Arbeit beschrieben (vgl. Arbeitsvorschrift[5]), ergibt sich der genaue Strontiumgehalt aus der Differenz der Kaliumpermanganatverbrauche für das Oxalat-Ion durch Doppeltitration[2].

2. Für alle Fälle (III/2, IIa), in denen kleinere Mengen Strontium zu bestimmen sind, kann das anfallende Nitrat nach Auflösung in 0,01 m Komplexonlösung so wie das Barium durch Rücktitration (vgl. Barium 5.) oder

3. nach der Überführung in das Metaborat durch Auflösen in einer bekannten Menge 0,01 n Salzsäure und nachherige Rücktitration mit 0,002 n Boraxlösung bestimmt werden[7, 9].

Calcium

Gravimetrisch

1. Eine gravimetrische Bestimmung des Calciums als Oxalat kommt wohl nur für jene Fälle in Frage, bei denen Strontium und Barium entweder vollkommen abwesend sind oder nur in so kleinen Mengen vorhanden sind, daß sie innerhalb der analytischen Genauigkeit zu liegen kommen und daher nicht abgetrennt zu werden brauchen. Das durch den Komplexonzusatz vom Magnesium völlig freie Oxalat wird entweder als Monohydrat bei 100° C oder als wasserfreies Oxalat zwischen 226° C und 398° C getrocknet[30]. Statt der Überführung in das Sulfat wandten wir zur Kontrolle die Auswaage des Calciums als Fluorid an, das man durch Abrauchen mit Flußsäure viel leichter als das Sulfat erhalten kann (kein Spritzen). Zur Auswaage wurde das Calciumfluorid bei Temperaturen über 400° C schwach geglüht[30].

Maßanalytisch

2. Aus dem nach dem Fällungsaustausch zurückbleibenden Gemisch von Calciumoxalat und Strontiumcarbonat kann leicht durch Schwefelsäure (1:4) das dem Calcium entsprechende Oxalat-Ion herausgelöst und permanganatometrisch bestimmt werden.

3. Für den Fall einer Eisessigtrennung (III/2) des Calciumnitrats vom Strontiumnitrat wird das in Lösung verbliebene Calciumnitrat nach dem Abdunsten des Eisessigs in einer gemessenen Menge Komplexonlösung aufgenommen, auf p_H 10 gebracht und wie bei Barium (vgl. 5.) mit einer entsprechend konzentrierten Magnesiumchloridlösung zurücktitriert. Diese Arbeitsweise hat den Vorteil, auch von etwa durch die Austauschlösung eingeschleppten Kalium-Ionen nicht gestört zu werden.

IV. Arbeitsvorschrift

Zur Analyse liegt meist das Filtrat der Eisen- und Aluminiumfällung (in seltenen Fällen von der Schwefelammoniumfällung der gesamten III. Kationengruppe) vor. Die Lösung — Schwefelwasserstoff muß gegebenenfalls weggekocht werden — soll nach Zugabe von 10—12 ml etwa 0,5 m Komplexonlösung und Einstellung eines p_H-Wertes von 5 nicht mehr als 100 ml betragen. Man erhitzt zum Sieden und fällt das Barium tropfenweise mit einer Lösung von 1—2 g Ammoniumchromat in 10 ml Wasser, läßt in der Kälte eine halbe Stunde absitzen und filtriert. Nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser wird das Bariumchromat entweder nach dem Trocknen bei 180° C durch Auswägen oder nach dem Lösen in wenig 20%iger Perchlorsäure maßanalytisch bestimmt. Dabei wird am besten eine Rücktitration überschüssig zugesetzten Eisen(II)-chlorids mit Kaliumpermanganat, u. U. bei 0,01 n Lösung unter Anwendung von o-Phenanthrolin als Redoxindicator erfolgen.

Das Filtrat von der Bariumfällung wird angesäuert und erhitzt. Dabei wird ein Teil des Chromat-Ions zu violettem Chrom(III)-komplexonat reduziert, welches

jedoch den folgenden Arbeitsgang nicht stört. Nach Zugabe von 2 g festem Ammoniumoxalat soll eine klare Lösung resultieren (sonst muß mehr Säure zugesetzt werden). Nun wird zur Fällung der p_H-Wert in der Hitze durch Zugabe konzentrierter Ammoniumacetatlösung auf 3,5—4 abgepuffert, was unbedingt mit einem p_H-Meßgerät überprüft werden muß. Wegen der tiefen Farbe der Lösung ist ein Indicator nicht anwendbar. Nach 4stündigem Absitzen in der Kälte werden die Oxalate am besten mit einem Makrofilterstäbchen abfiltriert und mit 1%iger Ammoniumoxalatlösung und, sobald der Niederschlag weiß ist, mit 10 ml Wasser gewaschen. Der im Becherglas verbleibende Rückstand wird mit einer genügenden (für 0,1 g Strontium genügen 20,00 ml) Menge Austauschlösung (0,1 n an Kaliumoxalat und 0,2 n an Kaliumcarbonat) $^1/_2$ Std auf dem Wasserbad behandelt, durch dasselbe Filterstäbchen abgesaugt und das Filtrat samt Waschwasser nach Zusatz von 4 ml Schwefelsäure (1:4) (Vorsicht vor Substanzverlusten durch Spritzen!), mit 0,1 n bzw. 0,01 n Kaliumpermanganatlösung titriert. Zur Titration mit 0,01 n Lösung wird vorteilhaft Ferroin als Redoxindicator angewandt. Der Fällungsaustausch wird einmal wiederholt und darf bei richtigem Arbeiten beim zweitenmal nur geringfügige Abweichungen vom Leerwert der Austauschlösung zeigen[6]. Eine gleiche Menge Austauschlösung wird unter gleichen Bedingungen (Endvolumen, Säurekonzentration, Temperatur) titriert (Doppeltitration[2]). Die Differenz der Verbrauche entspricht dem wahren Strontiumgehalt.

Das Calciumoxalat wird mit 4 ml Schwefelsäure (1:4) und etwas Wasser gelöst und wieder durch dasselbe Filterstäbchen (das Stäbchen verblieb immer im Becherglas) abgesaugt. Die Titration wird sofort mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung bei 50—60° C vorgenommen.

Sonderfall 1 (Type III/2). Sollte sich bei der Strontiumbestimmung ein zu kleiner Differenzwert ergeben haben, so kann man den vorliegenden Niederschlag in Salpetersäure lösen, durch das Filterstäbchen absaugen, nachwaschen und in einem Tiegel eindampfen. Nach Verflüchtigung der Oxalsäure wird nochmals mit Salpetersäure zur vollständigen Trockenheit eingedampft. Die trockenen Nitrate des Calciums und Strontiums werden mit an Strontiumnitrat gesättigtem Eisessig durch Extraktion des löslichen Calciumnitrats getrennt. Das zurückbleibende Strontiumnitrat löst man in wenig Wasser, fügt eine gemessene Menge (Überschuß) an 0,01 m Komplexon III-lösung und für je 25 ml Titrationsvolumen etwa 30 mg (entspricht einer kleinen Spatelspitze) des Eriochromschwarz T-Tropäolin OO-Mischindiactors[3] sowie 1 ml Pufferlösung für p_H 10[36] zu. Diese Lösung wird ebenso wie die gleichgroße Zusatzmenge an Komplexon III mit 0,01 m bzw. 0,001 m Magnesiumchloridlösung bis zum Farbumschlag von Blaugrün über Grau nach Rot titriert. Die Differenz der Verbrauchsvolumina an Maßlösung entspricht dem Strontiumgehalt.

Die Eisessiglösung des Calciumnitrates wird zur Trockene eingedampft, der Rückstand in einem Überschuß an 0,1 m Komplexon III-lösung gelöst und in gleicher Weise wie das Strontium mit Magnesiumchloridlösung bestimmt.

Sonderfall 2 (Type Ia). Bariumspuren werden an einer sauer vorbehandelten Aluminiumoxydsäule angereichert. Zur Bereitung der Trennsäule werden 25 g Aluminiumoxyd (Alumina Adsorption, Fisher Scientific Co.) mit 50 ml 0,1 n Salpetersäure unter anhaltendem Rühren 20 min lang gekocht. Nach dem Absitzen des Aluminiumoxyds und Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit wird 5mal mit destilliertem Wasser gewaschen. Das 3 Std bei 110—120° C getrocknete Präparat wird in das 16 mm weite Säulenrohr etwa 50 mm hoch eingefüllt und mit 400 ml destilliertem Wasser gewaschen. Bei diesen Säulendimensionen können bis zu 300 μg Barium von der etwa tausendfachen Menge der übrigen Erdalkali-Ionen

Tabelle 7. *Analyse von Testmineralen*

Nr.	Type*	Bariumoxyd in %		Fehler in %		Strontiumoxyd in %		Fehler in %		Calciumoxyd in %		Fehler in %		Magnesiumoxyd in %
		gegeben	gefunden	abs.	rel.	gegeben	gefunden	abs.	rel.	gegeben	gefunden	abs.	rel.	gegeben***
325	I, III (1)	24,72	24,79 (2)**	+0,07	+0,3	18,86	18,72 (1)**	− 0,14	− 0,7	10,67	***	.	.	.
326	I, III (1)	24,72	24,45 (2)**	—0,27	—1,1	18,86	18,80 (1)**	—0,06	—0,3	10,67	***	.	.	.
327	I, III (1)	0,36	0,36 (4)**	±0,00	±0,0	37,29	37,01 (1)**	− 0,28	—0,8	12,88	***	.	.	.
333	I, III (2)	0,46	0,46 (4)**	±0,00	±0,0	0,53	0,53 (2)**	±0,00	±0,0	39,37	39,49 (3)**	+0,12	+0,3	etwa 20
334	I, III (2)	0,46	0,45 (4)**	—0,01	—2,2	0,53	0,52 (2)**	—0,01	—1,9	39,37	39,23 (3)**	—0,14	− 0,4	etwa 20
335	I, III (2)	0,49	0,48 (4)**	—0,01	—2,0	0,50	0,49 (2)**	− 0,01	− 2,0	21,07	21,21 (3)**	+0,14	+ 0,7	etwa 35
336	I, III (2)	0,49	0,48 (4)**	—0,01	—2,0	0,50	0,50 (2)**	± 0,00	±0,0	21,07	20,88 (3)**	—0,19	− 0,9	etwa 35
317	II	0,40	***	.	.	0,55	***	.	.	49,80	49,95 (2)**	+0,15	+0,3	etwa 5
318	II	0,40	***	.	.	0,55	***	.	.	49,80	49,46 (2)**	—0,34	—0,7	etwa 5
319	Ia, III (1)	0,36	***	.	.	37,29	37,14 (1)**	—0,15	—0,4	12,88	12,89 (2)**	+0,01	+ 0,1	.
320	Ia, III (1)	0,36	***	.	.	37,29	37,12 (1)**	− 0,17	—0,5	12,88	12,84 (2)**	—0,04	—0,3	.
321	Ia, III (1)	0,38	***	.	.	20,36	20,18 (1)**	—0,18	—0,9	29,89	29,94 (2)**	+0,05	+0,2	etwa 5
322	Ia, III (1)	0,38	***	.	.	17,96	17,87 (1)**	—0,09	—0,5	32,30	32,42 (2)**	+0,12	+0,4	etwa 5

* Typenbezeichnung des Trennverfahrens (vgl. hierzu S. 328ff.), nach welchem das Testmineral analysiert wurde.

** Die in Klammer gesetzten Ziffern bedeuten die Absätze betreffend das Bestimmungsverfahren, nach welchem die Probe analysiert wurde (vgl. hierzu S. 330ff.).

*** Wurde nicht bestimmt.

abgetrennt werden. Die neutrale Lösung der Erdalkali-Ionen muß so verdünnt werden, daß nicht mehr als 200 μg Strontium, 150 μg Calcium und 100 μg Magnesium je Milliliter vorliegen. Die Probelösung wird durch die frisch bereitete Säule unmittelbar nach dem Waschen mit einer Geschwindigkeit von 3 ml/min durchtropfen gelassen. Hierauf wird die Säule sofort (!) mit 20 ml destilliertem Wasser nachgewaschen. Das Ablösen des Bariums von der Säule erfolgt mit 6 ml 2 n Salpetersäure sofort nach der Anreicherung. Nun wird mit 30 ml 0,1 n Salpetersäure nachgespült und im Eluat das Barium komplexometrisch bestimmt. Zur Maskierung von Eisen und Aluminium werden einige Tropfen Triäthanolamin zugesetzt. Ansonsten wird die Bestimmung analog der oben beschriebenen Titration des Strontiums und Calciums vorgenommen.

Im Säulenfiltrat wird Strontium und Calcium wie schon oben beschrieben (Type III) bestimmt.

An Modellmineralen, hergestellt aus analysenreinen Reagentien, deren Erdalkaligehalt vorher genauestens ermittelt worden war, testeten wir die angegebenen Arbeitsvorschriften aus. Im Anschluß daran wurde ein Alstonit und das Wasser der Badner Josefsbadquelle (Baden bei Wien) analysiert, wobei insbesondere die Sonderfälle 1 und 2 berücksichtigt wurden (s. Tab. 7—9).

Tabelle 8. *Analyse eines Alstonites*

1. Bestimmung des Bariums (berechnet als Bariumoxyd): Type I.

Nr.	Einwaage g	Auswaage ($BaCrO_4$) g	% Bariumoxyd	Mittelwert
1	1,0193	0,8793	$52{,}21_4$	
2	1,0366	0,8934	$52{,}16_6$	
3	1,1859	1,0193	$52{,}02_5$	
4	1,0485	0,9021	$52{,}07_5$	*52,12% BaO*

2. Bestimmung des Strontiums (berechnet als Strontiumoxyd): Type III (2).

Nr.	Einwaage g	ml Verbrauch an 0,01 m $MgCl_2$-Lösung			% Strontiumoxyd	Mittelwert
		V_1	V_2	V_1—V_2		
1	1,0193	9,04	3,90	5,14	0,523	
3	1,1859	9,04	3,21	5,83	0,509	
4	1,0485	9,04	3,92	5,12	0,506	*0,51% SrO*

3. Bestimmung des Calciums (berechnet als Calciumoxyd): Type III (2).

Nr.	Einwaage g	ml Verbrauch an 0,01 m Na_2H_2Y-Lösung*	% Calciumoxyd	Mittelwert
1	1,0193	33,58	$18{,}47_5$	
2	1,0366	33,98	$18{,}38_3$	
3	1,1859	39,00	$18{,}44_3$	
4	1,0485	34,43	$18{,}41_5$	*18,43% CaO*

* Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure; die Bestimmung wurde mit $^1/_{10}$ der Probe ausgeführt.

4. Sonstige Bestandteile: MnO..... 0,165%, Fe_2O_3..... Spur, H_2O..... 0,015%; Rest: CO_2.

Tabelle 9. *Bestimmung der Barium- und Strontiumspuren im Mineralwasser der Badner Josefsbadquelle*

1. Bestimmung des Bariums[4] (Type Ia):

Nr.	angewendete Wassermenge ml	ml Verbrauch an 0,001 m $MgCl_2$-Lösung			Barium gefunden µg/l
		V_1	V_2	V_1—V_2	
1	2927,1	10,250	8,981	1,269	59,6
2	2000,0	10,250	9,388	0,862	57,8

2. Bestimmung des Strontiums (Type IIa/2):

Nr.	angewendete Wassermenge ml	ml Verbrauch an 0,01 m $MgCl_2$-Lösung			Strontium gefunden mg/l
		V_1	V_2	V_1—V_2	
1	2927,1	17,06	1,24	15,82	4,74
2	2000,0	17,06	6,18	10,88	4,77

Zusammenfassung

Ein neuer Weg zur Trennung und Einzelbestimmung der Erdalkali-Ionen konnte durch Anwendung des Fällungsaustausches sowie der Komplexbildung mit Äthylendiamintetraessigsäure in einem einfachen Arbeitsgang aufgezeigt werden. Auf Grund eingehender systematischer Untersuchungen der Fällungsbedingungen für die Erdalkali-Ionen mit Sulfat-, Chromat- und Oxalat-Ionen sowie deren Trennungsmöglichkeiten aus komplexonhaltiger Lösung konnte schließlich das Barium völlig frei vom Strontium als Chromat und das Calcium quantitativ mit dem Strontium als Oxalat gefällt werden. Bei kleinen Strontiummengen läßt sich ferner unbeschadet des vollzogenen Fällungsaustausches die Abtrennung des Strontiumnitrats vom Calciumnitrat statt mit Salpetersäure bequemer mit Eisessig mit guter Genauigkeit durchführen.

Dieser Trennungsgang gewährleistet die Bestimmung des Erdalkaligehaltes von mehr als 1 Absolutprozent mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}3$ bis maximal $\pm 0{,}01$ Absolutprozent, entsprechend ± 1 Relativprozent. Darüber hinaus kann die Absolutmenge von wenigen Hundertstelprozenten eines Erdalkali-Ions noch mit einer Sicherheit von $\pm 0{,}01$ Absolutprozent angegeben werden. Bei Forderung einer größeren Genauigkeit können Mikromethoden zwanglos in den Analysengang aufgenommen werden.

Als Beleganalysen wurden eine Mineralanalyse (Alstonit) und die Bestimmung der Erdalkali-Ionen in der Josefsbadquelle der Badener Mineraltherme (Baden bei Wien) durchgeführt.

Literatur

[1] Abrahamczik, E.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **33**, 209 (1947); vgl. diese Z. **129**, 274 (1949). — [2] Ballczo, H.: diese Z. **134**, 321 (1951). — [3] Ballczo, H., u. G. Doppler: Mikrochim. Acta **1954**, 403; vgl. diese Z. **145**, 203 (1955). — [4] Ballczo, H., u. G. Doppler: Mikrochim. Acta **1956**, 734. — [5] Ballczo, H., u.

G. Doppler: diese Z. **151**, 16 (1956). — [6] Vgl. Ballczo, H., u. O. Kaufmann: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **38**, 237 (1951); vgl. diese Z. **136**, 213 (1952). — [7] Ballczo, H., u. H. Muthenthaller: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 152 (1952); vgl. diese Z. **139**, 451 (1953). — [8] Ballczo, H., u. W. Schenk: Mikrochim. Acta **1954**, 163; vgl. diese Z. **147**, 312 (1955). — [9] Vgl. Ballczo, H., u. J. Sinabell: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **34**, 404 (1949); vgl. diese Z. **131**, 209 (1950). — [10] Barber, H. H.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 572 (1941). — [11] Brennecke, E., K. Fajans, N. H. Furman, R. Lang u. H. Stamm: Neuere maßanalytische Methoden. Stuttgart: F. Enke 1951. — [12] Browning, P. E.: Amer. J. Sci. [3] **43**, 50, 314 (1892); **44**, 459, 462 (1892); vgl. diese Z. **32**, 468, 469 (1893); **37**, 328, 329 (1898). — [13] Brunck, O.: diese Z. **94**, 81 (1933). — [14] Budde, W. M., and S. J. Potempa: Analyt. Chemistry **22**, 1072 (1950). — [15] Cox, G. J., and et L. Dodds: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **4**, 361 (1932); vgl. diese Z. **95**, 188 1933). — [16] Doppler, G., u. R. Patzak: diese Z. (im Druck). — [17] Duval, Cl., et T. Dupuis: Bull. Soc. chim. France [5] **16**, 567 (1949). — [18] Elving, P. J., and R. E. van Atta: Analyt. Chemistry **22**, 1375 (1950); vgl. diese Z. **134**, 216 (1951/52). — [19] Vgl. Flaschka, H.: Österr. Chemiker-Ztg. **54**, 234 (1953); vgl. diese Z. **143**, 201 (1954). — [20] Fresenius, R.: diese Z. **32**, 312 (1893). — [21] Fresenius, R., u. G. Jander: Handb. d. analyt. Chemie III, Quant. Analyse, Bd. IIa, Elemente der zweiten Hauptgruppe. Berlin: Springer 1940. — [22] Gooch, F. A., and M. A. Sodermann: Amer. J. Sci. [4] **46**, 538 (1918). — [23] Hahn, F. L.: Mikrochemie 1929, Pregl-Festschrift, 127; vgl. diese Z. **82**, 253 (1930). — [24] Kallmann, S.: Analyt. Chemistry **20**, 449 (1948). — [25] Kobe, K. A., and W. L. Motsch: Analyt. Chemistry **23**, 1498 (1951); vgl. diese Z. **136**, 42 (1952). — [26] Kolthoff, I. M.: J. Amer. chem. Soc. **50**, 395 (1928); — Chem. Weekbl. **24**, 254 (1927); — Z. anorg. allg. Chem. **121**, 173 (1920); — Biochem. Z. **185**, 344 (1927); vgl. diese Z. **74**, 254 (1928). — [27] Mar, F. W.: Amer. J. Sci. [3] **43**, 521 (1892); vgl. diese Z. **32**, 470 (1893). — [28] McNevin, W. M., and M. L. Dunton: Analyt. Chemistry **26**, 1246 (1954); vgl. diese Z. **147**, 141 (1955). — [29] Noll, W.: Z. anorg. allg. Chem. **199**, 193 (1931); vgl. diese Z. **95**, 179 (1933). — [30] Peltier, S., u. Cl. Duval: Anal. chim. Acta (Amsterd.) **1**, 345, 360 (1947). — [31] Přibil, R.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 58, 465 (1954); vgl. diese Z. **142**, 456 (1954). — [32] Přibil, R., und L. Fiala: Chem. Listy **46**, 331 (1952); vgl. diese Z. **138**, 438 (1953). — [33] Přibil, R., V. Simon u. J. Doležal: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 573 (1951). — [34] Rawson, S. G.: J. Soc. chem. Ind. **16**, 113 (1897); vgl. diese Z. **46**, 178 (1907). — [35] Sansoni, B.: Angew. Chem. **66**, 342 (1954). — [36] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart: F. Enke 1955. — [37] Schwarzenbach, G., u. W. Biedermann: Helv. chim. Acta **31**, 459 (1948). — [38] Stiller, M.: Chemiker-Ztg. **54**, 422 (1930); vgl. diese Z. **85**, 157 (1931). — [39] Szebellédy, L.: Magyar Kémiai Folyóirat **35**, 59, 63, 100 (1929); **38**, 81 (1932); vgl. diese Z. **95**, 179, 193 (1933); **70**, 45 (1927); **78**, 198 (1929). — [40] Szebellédy, L.: diese Z. **70**, 40 (1927). — [41] Tillu, M. M., and M. S. Telang: J. Indian chem. Soc. **19**, 231 (1942). — [42] Urbach, C., u. R. Baril: Mikrochemie **14**, 343 (1933/34); vgl. diese Z. **102**, 286 (1935). — [43] Wagner, W. F., and J. A. Wuellner: Analyt. Chemistry **24**, 1031 (1952); vgl. diese Z. **139**, 45 (1953). — [44] Willard, H. H., and E. W. Goodspeed: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 414 (1936).

Univ.-Dozent Dr. H. Ballczo, Wien IX, Währinger Str. 38 (II. Chem. Institut)

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls A. G.
Marl (Kreis Recklinghausen)

Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat

IV. Mitteilung

Die Bestimmung des Kupfers*

Von
REINHOLD WICKBOLD

(Eingegangen am 7. Mai 1956)

Versetzt man eine alkalische, tartrathaltige Kupfersalzlösung mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat (Carbat), so fällt gelbbraunes Kupfercarbat aus. Die Fällung ist augenblicklich quantitativ. Durch Schütteln mit Chloroform läßt sich der Niederschlag frei von überschüssigem Fällungsmittel in die organische Phase überführen und abtrennen. Die intensiv gelbbraune Lösung setzt sich beim Schütteln mit wäßriger Quecksilbersalzlösung in der Weise um, daß sich das farblos in Chloroform lösliche Quecksilbercarbat bildet, während die Kupfer-Ionen in die wäßrige Phase übertreten. Die organische Phase wird also farblos. Dieser Farbwechsel kann zu einer Titration des Kupfers ausgenutzt werden.

Die Grundlage des Verfahrens geht aus dem Gesagten hervor: Man fällt das Kupfer als Carbat, schüttelt es in Chloroform ein, trennt die gelbbraune organische Phase ab und titriert diese durch portionsweisen Zusatz von Quecksilbersalzlösung, wobei jedesmal kräftig durchgeschüttelt werden muß, um die zwei Phasen miteinander in Reaktion zu bringen. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die sich jeweils schnell absetzende Chloroformphase farblos geworden ist. Diese Zweiphasentitration läuft besonders schnell ab, wenn sie bei einem p_H-Wert von 5—6 durchgeführt wird. Bei Anwendung von 0,001 n und 0,01 n Lösung ist der Umschlag auf einen Tropfen genau zu erkennen. Es ist dabei jedoch darauf zu achten, daß unbedingt Schliffstopfen zum Verschließen des Schütteltrichters verwendet werden, Gummistopfen können störende Verfärbungen des Chloroforms bewirken. Grundsätzlich läßt sich auch eine 0,1 n Maßlösung verwenden. Man hat jedoch zu berücksichtigen, daß dabei größere Konzentrationen an Quecksilbercarbat in der Chloroformphase auftreten und daß diese eine, wenn auch schwache, gelbliche Verfärbung bedingen. Dadurch geht im Äquivalenzpunkt die gelbe Farbe der Chloroformphase nicht völlig auf farblos, sondern auf eben diesen

* 3. Mitteilung: diese Z. **152**, 266 (1956).

schwachen Gelbstich zurück. Bei einiger Übung läßt sich zwar auch dann noch titrieren. Man sollte aber zur Vermeidung dieser Schwierigkeit, wenn angängig, mit 0,01 n Maßlösung arbeiten und deren Volumen auf 50 ml beschränken. Die dann auftretende Konzentration an Quecksilbercarbat im Chloroform ist für das Auge noch farblos.

In dieser Form wird die Methode durch diejenigen alkalisch mit Carbat fällbaren Metalle gestört, die laut Reaktionsreihe[2] nach dem Kupfer reagieren. Es sind dies: Ni, Co, Pb, Bi, Cd und Tl. Ihre Zahl läßt sich durch Zusatz von Komplexon, das die Kupferreaktion nicht beeinträchtigt, einschränken. Dann stören nur noch Bi, Tl und größere Mengen Blei. Zu dem letztgenannten Metall ist zu bemerken, daß es nach den Angaben von H. Bode[1] in Anwesenheit von Komplexon weder gefällt, noch extrahiert werden kann. Das mag für Spurenkonzentrationen zutreffen, bei größeren Mengen gelang uns die Maskierung des Bleis dagegen nicht mehr vollständig. Wir haben daher je nach Menge mit positiven Fehlern zu rechnen. Die Fehler, die in Anwesenheit von Bi, Tl und Pb auftreten, sind positiv, weil bei der Titration der Carbate mit Quecksilberchlorid zuerst die in der Reaktionsreihe unter dem Kupfer stehenden Metalle vom Quecksilber verdrängt werden und erst danach das Kupfer selbst. Die Kupfercarbatfarbe verschwindet also erst, wenn die Summe der genannten Metalle einschließlich des Kupfers reagiert hat. Die über dem Kupfer stehenden Carbatmetalle Ag und Hg stören die Bestimmung ebenfalls, allerdings in anderer Weise. Sie werden bei der Fällung und Extraktion des Kupfers miterfaßt, bei der Titration mit Quecksilberchloridlösung reagiert das Silbercarbat jedoch erst nach dem Kupfer, das Quecksilbercarbat reagiert nicht. Die Anwesenheit insbesondere des Silbercarbats stört aber durch die gelbliche Farbe, die es der Chloroformphase erteilt. In geringerem Maße gilt das auch für Quecksilbercarbat, worauf schon hingewiesen wurde. Man wird daher vor allem etwa anwesendes Silber zuvor aus der Analysenlösung entfernen, am besten durch Fällung als Chlorid. Das Quecksilber kann man, falls es in störender Menge vorliegt, im Zuge der Extraktion der Carbate, die ja der beschriebenen Titration vorausgeht, weitgehend entfernen: Man nimmt in diesem Falle die Fällung und Extraktion mit kleineren Anteilen Carbat vor und verwirft die Extrakte, soweit sie farblos sind. Damit wird das zuerst reagierende Quecksilber weitgehend entfernt.

Die hier beschriebene Titration des Kupfers wird also nur durch Wismut, Thallium und größere Mengen Blei gestört, sofern man Silber und größere Mengen Quecksilber, wie beschrieben, zuvor abtrennt. Störende Anionen sind uns bisher außer dem Cyanid nicht bekannt geworden. Die üblichen Komplexbildner einschließlich der Äthylendiamintetraessigsäure stören nicht.

Tabelle 1. *Kupferbestimmungen nach der Carbatmethode*
Verwendete Cu-Lösung: Elektrolytkupfer gelöst in HNO_3; 1 g Lösung = 3,192 mg Cu

Nr.	gegeben		gefunden		% Fehler
	g Einwaage	mg Cu	mg $HgCl_2$-Lösg.	mg Cu	
a) Titrationen mit etwa 0,001 n $HgCl_2$-Lösung; 1 ml = 0,0317 mg Cu					
1	0,0444	0,142	4,47	0,142	± 0,0
2	0,0817	0,261	8,20	0,260	— 0,4
3	0,1256	0,401	12,65	0,401	± 0,0
4	0,1842	0,588	18,70	0,593	+ 0,9
5	0,2211	0,706	22,15	0,702	— 0,6
6	0,2579	0,823	25,86	0,820	— 0,4
7	0,4010	1,280	40,48	1,283	+ 0,2
b) Titrationen mit etwa 0,01 n $HgCl_2$-Lösung; 1 ml = 0,314 mg Cu					
8	0,6822	2,18	6,95	2,18	± 0,0
9	1,4563	4,65	14,81	4,65	± 0,0
10	2,0393	6,51	20,68	6,49	— 0,3
11	2,6342	8,41	26,85	8,43	+ 0,2
12	3,6378	11,61	37,00	11,62	+ 0,1
13	4,1641	13,30	42,50	13,35	+ 0,4

Tabelle 2. *Kupferbestimmungen in Gegenwart weiterer Carbatmetalle*
Verwendete Cu-Lösung: Elektrolytkupfer in HNO_3 gelöst; 1 g Lösung = 3,192 mg Cu

Nr.	gegeben		gefunden		in Anwesenheit von:	% Fehler
	g Einwaage	mg Cu	mg $HgCl_2$-Lösung	mg Cu		
a) Titrationen mit etwa 0,001 n $HgCl_2$-Lösung; 1 ml = 0,0317 mg Cu						
1	0,1193	0,381	12,01	0,382	50 mg Zn 50 mg Mn	+ 0,3
2	0,1466	0,468	14,87	0,472	50 mg Ni 50 mg Co	+ 1,1
3	0,1878	0,600	18,90	0,600	100 mg Fe	± 0,0
4	0,1999	0,638	20,20	0,640	50 mg Sb 50 mg Sn	+ 0,3
b) Titrationen mit etwa 0,01 n $HgCl_2$-Lösung; 1 ml = 0,314 mg Cu						
5	1,2322	3,93	12,58	3,95	50 mg Zn 50 mg Mn	+ 0,5
6	1,6186	5,17	16,41	5,15	10 mg Pb	— 0,4
7	1,6677	5,32	16,94	5,32	50 mg Sb 50 mg Sn	± 0,0
8	1,8331	5,85	18,68	5,86	50 mg Ni 50 mg Co	+ 0,2
9	2,9099	9,29	29,57	9,29	100 mg Fe	± 0,0

Tab. 1 enthält Belegzahlen für die Titration mit 0,001 und 0,01 n Lösungen. Daß die Trennung von der Mehrzahl der alkalisch mit Carbat reagierenden Metalle gelingt, wird aus den Daten der Tab. 2 ersichtlich.

Arbeitsvorschrift

1. Benötigte Reagentien.

a) *Weinsäurelösung* 10%ig.

b) *Komplexonlösung* 10%ig. Verwendet wird Komplexon III, auch als Titriplex III oder Idranal III im Handel.

c) *Phenolphthalein* 0,1%ige methanolische Lösung.

d) *Natronlauge* 10%ig.

e) *Carbatfällungslösung*, etwa 0,1 n. 20 g Diäthyldithiocarbaminat p. a. mit dest. Wasser lösen und auf 1000 ml auffüllen; in braunen Flaschen aufbewahren. Die Lösung ist wöchentlich zu erneuern.

f) *Chloroform.*

g) *Alkalische Waschlösung.* 1 ml Natronlauge 10%ig auf 1000 ml mit dest. Wasser verdünnen.

h) *Pufferlösung* p_H 5. 136 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ + 26 g Eisessig mit dest. Wasser auf 1000 ml gelöst.

i) *0,01 n Quecksilberchloridlösung.* 1,358 g $HgCl_2$ p. a. werden in dest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.

k) *0,001 n Quecksilberchloridlösung.* 100 ml der vorstehenden Lösung (i) werden mit dest. Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.

2. Ausführung der Bestimmung.

Vorbemerkung:

0,1— 1,5 mg Cu werden mit 0,001 n $HgCl_2$-Lösung titriert
1,5—15 mg Cu werden mit 0,01 n $HgCl_2$-Lösung titriert

Bei größeren Mengen verwendet man passende aliquote Teile.

Die zu analysierende Lösung, deren Volumen möglichst unter 100 ml liegen soll, wird in einen 250 ml-Schütteltrichter gebracht und mit 10 ml Weinsäurelösung versetzt. Ist mit der Anwesenheit von Ni, Co, Pb und Cd zu rechnen, so verwendet man anstelle der Weinsäurelösung 20 ml Komplexonlösung. Dann setzt man 2 bis 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu, bringt mit Natronlauge auf beginnende Rötung des Indicators und gibt dann noch 1 ml Lauge hinzu. Das Gesamtvolumen soll nunmehr etwa 100 ml betragen, gegebenenfalls ist mit dest. Wasser zu verdünnen.

Die anschließende Fällung mit Carbatlösung geschieht durch Zugabe kleiner Anteile und jeweils kräftigem Schütteln, wobei sich der Niederschlag gut zusammenballt. Den sicheren Überschuß an Fällungsmittel erkennt man daran, daß die letzte Portion keine neue Fällung mehr erzeugt. Der durch gutes Schütteln schnell zusammengeballte Niederschlag wird nun je nach Menge mit 10—25 ml Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformextrakt setzt sich schnell ab und wird in einen zweiten 250 ml-Schütteltrichter abgelassen. Die Extraktion mit gleichen Mengen Chloroform wird solange wiederholt, bis der letzte Extrakt farblos bleibt. Im allgemeinen hat man mit 3—4 Ausschüttelungen zu rechnen.

Die im zweiten Schütteltrichter vereinigten Chloroformextrakte werden einmal mit etwa 50 ml alkalischer Waschlösung kräftig durchgeschüttelt. Dann läßt man absitzen und überführt die organische Phase in einen dritten 250 ml-Schütteltrichter. Man schüttelt die wäßrige Phase im zweiten Trichter noch einmal mit 10 ml Chloroform durch und fügt diese zu dem Extrakt im dritten Schütteltrichter hinzu. Darauf werden 10 ml Pufferlösung pH 5 zugesetzt.

Die sich nunmehr anschließende Titration mit 0,001—0,01 n Quecksilberchloridlösung wird in der Weise ausgeführt, daß je nach Farbtiefe der Chloroformphase zunächst größere Anteile an Maßlösung zugefügt werden, worauf nach jedem Zusatz kräftig geschüttelt wird. Sobald die organische Phase merklich heller wird

verkleinert man die Zugaben und führt schließlich die Titration tropfenweise zu Ende. Der Äquivalenzpunkt ist mit beiden Maßlösungen auf einen Tropfen genau erkennbar.

Der Titer der Maßlösungen ist mit genau eingewogenen Kupferlösungen (Elektrolytkupfer in HNO_3 gelöst) einmalig fetzustellen. Die Quecksilberberchloridlösungen sind unbegrenzt haltbar.

Zusammenfassung

Die Reaktion des Kupfers mit Diäthyldithiocarbaminat wird zu einer Zweiphasentitration ausgenutzt, bei der das durch Ausschütteln mit Chloroform isolierte Kupfercarbat mit wäßriger Quecksilberchloridlösung umgesetzt wird. Als Endpunkt dient die Entfärbung der organischen Phase. Wismut, Thallium und größere Mengen Blei dürfen nicht zugegen sein. Etwaige Störungen durch Quecksilber und Silber und ihre vorherige Entfernung werden besprochen.

Literatur

[1] BODE, H.: diese Z. **144**, 165 (1955). — [2] WICKBOLD, R.: diese Z. **152**, 259 (1956).

Dr. R. WICKBOLD, Chemische Werke Hüls A.G., Marl (Krs. Recklinghausen)

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls AG., Marl (Krs. Recklinghausen)

Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat

V. Mitteilung

Die Bestimmung des Cadmiums*

Von

REINHOLD WICKBOLD

(Eingegangen am 7. Mai 1956)

Die Zahl der oberhalb p_H 10 mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat (Carbat) fällbaren Metalle läßt sich durch Hinzufügen von Cyanid auf folgende 4 begrenzen: Pb, Bi, Tl und Cd.

Die hier zu beschreibende Titration des Cadmiums setzt voraus, daß die genannten Fällungsgenossen abwesend sind. Andere Metalle, auch das Zink, stören nicht. Grundsätzlich läßt sich das Verfahren auch auf die anderen drei genannten Metalle übertragen. Eine entsprechende Bleibestimmung wird in einer weiteren Mitteilung besprochen werden.

Für die Titration des Cadmiums erwies sich folgender Weg als gangbar: Die Untersuchungslösung wird mit Cyanid versetzt und auf p_H 11—12

* 4. Mitteilung: diese Z. **152**, 338 (1956).

gestellt. Man fällt das Cadmiumcarbat aus und überführt den Niederschlag durch Schütteln mit Chloroform in die organische Phase. Diese trennt man im Scheidetrichter ab, wäscht sie einmal mit stark verdünnter Lauge, um Cyanidspuren, die die weitere Bestimmung stören würden, zu entfernen. Die Lösung des Cadmiumcarbates in Chloroform enthält nur das dem Metall äquivalente Carbat, überschüssiges Fällungsmittel ist unter den Bedingungen der Ausschüttelung in der wäßrigen Phase verblieben.

Die weitere Bestimmung gilt nun nicht mehr dem Cadmium, sondern dem ihm äquivalenten Carbat. Man schüttelt die Chloroformphase mit einer sehr verdünnten Kupfersalzlösung, deren p_H-Wert etwa 5 betragen soll. Dabei färbt sich die Chloroformphase tief gelbbraun, weil das Kupfer das Cadmium aus dem Carbatkomplex verdrängt. Es ist bei diesem Schritt gleichgültig, ob nur ein Teil des Cadmiumcarbates umgesetzt oder ob Kupfer im Überschuß angewendet wird; das gebildete Kupfercarbat dient lediglich als Indicator für die nun folgende Titration des in der organischen Phase isolierten Carbates. Hierbei wird davon Gebrauch gemacht, daß das Quecksilber sowohl das Kupfer als auch das Cadmium aus der Bindung an Carbat zu verdrängen vermag, wobei sich farbloses Quecksilbercarbat bildet und die verdrängten Metall-Ionen in die

Tabelle 1. *Titrationen von Cadmium nach der Carbatmethode*
Verwendete Cadmiumlösungen: $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2\,H_2O$ p.a. in dest. Wasser gelöst.
1 g Lösung A enthält 6,408 mg Cd, 1 g Lösung B enthält 1,011 mg Cd

Nr.	gegeben		gefunden		% Fehler
	g Einwaage	mg Cd	ml $HgCl_2$-Lösung	mg Cd	
a) Titrationen mit 0,001 n $HgCl_2$-Lösung, 1 ml = 0,0562 mg Cd					
	Lösung B				
1	0,1169	0,118	2,25	0,127	+ 8,0
2	0,2839	0,287	5,05	0,284	+ 1,0
3	0,4192	0,424	7,61	0,428	+ 1,0
4	0,9026	0,913	16,31	0,917	+ 0,4
5	1,6551	1,67	29,56	1,66	— 0,6
6	2,5430	2,57	44,89	2,52	— 2,0
7	3,2030	3,24	57,71	3,24	± 0,0
b) Titrationen mit 0,01 n $HgCl_2$-Lösung, 1 ml = 0,562 mg Cd					
	Lösung A				
8	0,2076	1,33	2,35	1,32	— 0,8
9	0,4410	2,83	5,04	2,83	± 0,0
10	0,7052	4,52	8,04	4,52	± 0,0
11	0,9513	6,10	10,88	6,12	+ 0,3
12	1,4580	9,34	16,60	9,33	— 0,1
13	2,2062	14,14	25,12	14,12	— 0,1
14	3,2380	20,75	36,90	20,74	— 0,1
15	4,2262	27,08	48,14	27,07	— 0,1

wäßrige Phase übertreten. Die Titration entspricht also derjenigen, die bereits bei der Bestimmung des Kupfers[1] beschrieben wurde. Die Bedingungen einer Zweiphasentitration sind einzuhalten: Man setzt die Quecksilberchlorid-Maßlösung portionsweise zu, schüttelt kräftig und beobachtet die Farbe der sich jeweils schnell absetzenden Chloroformphase. Im Äquivalenzpunkt soll die organische Phase völlig farblos sein. Das läßt sich nur erreichen, wie schon mehrfach betont wurde, wenn man die zu bestimmende Metallmenge soweit begrenzt, daß man mit 0,01 n Quecksilberchloridlösung titrieren kann, wobei der Verbrauch nicht wesentlich mehr als 50 ml betragen soll. Andernfalls kann eine die Erkennung des Endpunktes störende gelbliche Verfärbung durch das Quecksilbercarbat selbst auftreten, das nur in relativ geringen Konzentrationen (bis 50 mg Hg/25 ml $CHCl_3$) farblos in Chloroform löslich ist.

Die Tab. 1 (S. 343) enthält Belegzahlen, die bei der Analyse vorgelegter Cadmiummengen erhalten wurden. Die Cadmium-Einwaagelösungen wurden elektrolytisch kontrolliert. Eine genaue Arbeitsvorschrift wird am Schluß mitgeteilt.

Die Methode läßt sich mit gutem Erfolg bei der Untersuchung von Cadmium-Galvanisierungsbädern, die bekanntlich überschüssiges Cyanid enthalten, anwenden. Gegenüber den bisher üblichen Methoden ist die Zeitersparnis beträchtlich.

Arbeitsvorschrift

1. Benötigte Reagentien.

a) *Kaliumcyanid.*

b) *Natronlauge* 10%ig.

c) *Phenolphthalein.* 0,1%ige methanolische Lösung.

d) *etwa 0,1 n Carbatfällungslösung.* Man löst 20 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat in dest. Wasser, füllt auf 1 Liter auf und bewahrt in brauner Flasche auf. Die Lösung ist wöchentlich zu erneuern.

e) *Chloroform.*

f) *Alkalische Waschlösung.* 1 ml 10%ige Natronlauge wird mit dest. Wasser auf 1000 ml verdünnt.

g) *Pufferlösung* p_H *5.* 136 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ und 26 g Eisessig werden mit dest. Wasser auf 1000 ml gelöst.

h) *Kupferlösung.* 1,25 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ werden unter Zusatz von 10 ml 1 n Schwefelsäure mit dest. Wasser auf 1000 ml gelöst.

i) *0,01 n Quecksilberchloridlösung.* 1,358 g $HgCl_2$ p. a. werden in dest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.

k) *0,001 n Quecksilberchloridlösung.* 100 ml der vorstehenden Lösung (i) werden mit dest. Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.

2. Ausführung der Bestimmung.

Vorbemerkung: 0,1— 2,5 mg Cd werden mit 0,001 n $HgCl_2$-Lösung titriert,
2,5—25 mg Cd werden mit 0,01 n $HgCl_2$-Lösung titriert.
Liegen größere Mengen Cd vor, so wendet man einen passenden aliquoten Teil an.

Die auf Cadmium zu analysierende Lösung soll möglichst ein Volumen unter 100 ml haben. Sie wird in einen 250 ml-Schütteltrichter gebracht und zunächst auf einen p_H-Wert zwischen 11 und 12 gestellt. Saure Lösungen versetzt man hierzu mit Natronlauge, bis eine erste Hydroxydflockung erkennbar wird. Man prüft mit einigen Tropfen Phenolphthalein. ob die Lösung damit bereits alkalisch geworden ist, andernfalls gibt man noch Natronlauge bis zur Rötung hinzu. Dann fügt man in jedem Falle noch ein weiteres Milliliter Natronlauge zu. Alkalische Lösungen bringt man sinngemäß auf Umschlag des Phenolphthaleins, setzt Kaliumcyanid und Natronlauge hinzu und fällt durch Zugabe von 10 ml Carbatfällungslösung. Je nach Menge des vorliegenden Cadmiums ist die Fällung mehr oder weniger ausgeprägt. Nach einer Wartezeit von 15 min schüttelt man kräftig durch, wobei sich der Niederschlag gut zusammenballt, versetzt dann mit etwa 25 ml Chloroform und schüttelt erneut kräftig 1 min lang. Nach Absitzen der organischen Phase wird diese in einen zweiten 250 ml-Schütteltrichter abgelassen. Die Ausschüttelung wird mit zwei weiteren 25 ml-Portionen Chloroform wiederholt. Danach soll die wäßrige Phase keinen Niederschlag von Cadmiumcarbat mehr enthalten. Es wird ein letztes Mal mit 10 ml Chloroform geschüttelt. Die im zweiten Schütteltrichter vereinigten Chloroformextrakte werden mit etwa 50 ml alkalischer Waschlösung durchgeschüttelt und nach dem Absitzen in einen dritten Schütteltrichter abgelassen. Die alkalische Waschlösung wird mit 10 ml Chloroform durchgeschüttelt, das schließlich dem Inhalt des dritten Schütteltrichters zufügt wird.

Zu dem im dritten Schütteltrichter gesammelten Extrakten gibt man 10 ml Pufferlösung p_H 5 und 5 ml Kupferlösung und schüttelt kräftig. Dabei färbt sich die organische Phase gelb. Man titriert ohne weitere Abtrennung mit Quecksilberchloridmaßlösung, wobei man je nach Farbe der organischen Phase die Portionen der Maßlösung bemißt. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Chloroformphase farblos wird. Er ist auf einen Tropfen genau zu erkennen. Um Störungen des Endpunktes zu vermeiden, verwende man nur Schliffstopfen zum Verschließen der Schütteltrichter, Gummistopfen können das Chloroform verfärben.

Die Einstellung der Maßlösungen, die auch für Kupferbestimmungen (s. 4. Mitteilung[1]) benötigt werden, wird in der dort angegebenen Weise mit reinstem Elektrolytkupfer vorgenommen. Die Umrechnung von Kupfer auf Cadmium nimmt man mittels der Äquivalentgewichte vor. Die Maßlösungen sind unbegrenzt haltbar.

Zusammenfassung

Die Fällung des Cadmiums mit Diäthyldithiocarbaminat in Gegenwart von Cyanid und Alkali wird in Chloroform eingeschüttelt. Darin überführt man das Carbat in den intensiv gefärbten Kupferkomplex, der anschließend in einer Zweiphasentitration mit Quecksilberchlorid zu farblosem Quecksilbercarbat umgesetzt wird. Die Bestimmung wird durch Pb, Bi und Tl gestört, die in gleicher Weise reagieren.

Literatur

[1] Wickbold, R.: diese Z. **152**, 338 (1956).

Dr. R. Wickbold, Chemische Werke Hüls A. G., Marl (Krs. Recklinghausen)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Volumetric Titration of Iron (III)-Salts with Disodium EDTA, using Fe^{II}-Cacotheline as Indicator

By

G. Gopala Rao, V. Narayana Rao and G. Somidevamma

(Eingegangen am 7. April 1956.)

It is well known that ethylene diamine tetracetic acid, EDTA, forms a stable complex with Fe^{3+} ions. The ferric complex is quite stable at the lower p_H values, where the complexes with the Fe^{2+} and other divalent ions are easily dissociated. According to Schwarzenbach and Heller[13], the ferric-EDTA complex is not stable above p_H 6. Nielsch and Böltz[9] carried out the determination of iron (III)-salts by photometric titration with disodium EDTA which is available as a reagent chemical under the trade names, Complexone III, Titriplex III and disodium versenate. The yellow ferric complex has an absorption maximum below 3660 Å. When the ferric concentration is maintained constant, the extinction has been found to be dependent on the p_H of the solution. However, it has been found to be constant over the ranges 0.8 p_H—2.8 p_H and 3.9 p_H—5.10 p_H, so that either of these ranges may be satisfactorily used for the photometric determination. It has also been observed that the extinction coefficient is independent of the acid radicals present. The Beer-Lambert law has been found to hold good for concentrations of iron lying between 4—500 μg per ml. The EDTA method is claimed to be superior to other photometric methods because of noninterference from weaker complex formers. Nielsch and Böltz state that the ferric-EDTA complex decomposes above p_H 10.5. Uzumasa and Nishimura[15] also studied the photometric determination of ferric iron with EDTA. Working with 1 cm. silica cells, the absorption at 2600 Å was found to be constant over an acid range of 0.001 N—0.300 N sulphuric acid or hydrochloric acid. The test solution was prepared so that it was 0.1 N in hydrochloric acid containing ferric iron at a concentration ranging from 5×10^{-5} to 1.5×10^{-4} molar. The EDTA solution was employed at 0.001 molar concentration. Sweetser and Bricker[14] also described the spectrophotometric titration of iron with EDTA in a special titration cell, following the disappearance of the blue color of ferric salicylate in a Beckman Model B spectrophotometer. Hughes and Murtell[6] studied the spectrophotometric titration of iron (III) and copper (II) with EDTA.

The volumetric titration of iron (III)-salts with disodium EDTA has been carried out at p_H 2 to p_H 3, using tiron (disodium-1,2-dihydroxy benzene-3,5-disulphonate) or salicylic acid as indicator. Tiron is a colorless, sparingly soluble substance. It is employed as a 2% solution in water to serve as an indicator in the titration of Fe^{3+} with EDTA at p_H 2 to 3. Under these conditions tiron forms a greenish-blue complex with Fe^{3+} of the composition Fe: tiron = 1:1. The same titration can be conducted with ammonium thiocyanate as indicator. But LYDERSEN and GJEMS[8] observed that the accuracy is dependent on the concentration of the thiocyanate and that a layer of ether on the solution is helpful in the detection of the end point; because the color of the ethereal solution is easier to detect. The interference of aluminium and zinc salts (which retard the establishment of the final equilibrium) can be eliminated by the addition of citrate or tartrate. CHENG, BRAY and KURTZ[4] state that disodium hydrogen phosphate does not interfere in this titration, upto about 0.1 g for 3.2 mg of iron. Larger amounts of phosphate have been found to interfere in the direct titration. It is, however, claimed that the interference of larger amounts of phosphate can be avoided by adding an excess of EDTA to the ferric salt solution and back titrating the excess of EDTA with a standard ferric alum solution. But even this procedure is reported to be unsatisfactory by BUTT and STRAFFORD[2] in the presence of 0.6 g of $Na_2HP\,O_4 \cdot 12\,H_2O$, if salicylic acid or tiron is used as indicator, with the former, no distinct end point was observed when phosphate is present; while with the latter indicator, the color change at the end point is rather poor.

These investigators described conditions for the accurate determination of ferric iron in the presence of phosphate, using ammonium thiocyanate as indicator.

Another interesting method of determining Fe^{3+} with EDTA makes use of the principle, that the addition of a complexing agent to a redox system alters the value of the oxidation-reduction potential of the system, if one of the valence states is preferentially bound by the complexing agent. Although EDTA forms complexes with both ferric and ferrous ions, the ferric complex is much more stable than the ferrous complex. According to JONES and LONG[7] the logarithm of the dissociation constant of the ferric complex is 24 and that of the ferrous complex 14. Moreover, the stability of the ferrous complex decreases as the p_H is lowered. SCHWARZENBACH and his coworkers have shown that a change of p_H produces a change in the oxidation potential of the Fe^{3+}/Fe^{2+} system. If a system containing both ferric and ferrous ions is titrated with EDTA at a low p_H, where a stable ferrous complex is not produced, each addition of EDTA produces a lowering of the redox potential, because of the decrease in the concentration of the Fe^{3+} by

complexation with EDTA. A bright platinum electrode immersed in such a solution responds regularly to the change in the ratio of the ferric to ferrous ions in the solution, with increasing addition of EDTA. As this ratio changes abruptly at the point of the titration, where the ferric iron is completely complexed by the EDTA, the value of the redox potential also changes suddenly. Such an electrometric titration procedure was adopted by Přibil, Koudela and Matyska[11].

A decrease in potential of the Fe^{3+}/Fe^{2+} system means an increase in the reducing power of the Fe^{2+} ions. From measurements of the redox potential of the system with changing p_H, Belcher, Gibbons and West[1] state that the optimum p_H value for the use of ferrous ethylene tetracetate as a reductimetric reagent lies between p_H 4 and p_H 6. This is in accordance with the earlier findings of Přibil, Simon and Doležal[12] who observed that iodine is quantitatively reduced by iron (II) in the presence of EDTA in the p_H range 4 to 6. The enhanced reducing power of ferrous sulphate in the presence of EDTA has been utilised for the potentiometric determination of silver by Přibil[10]. Molybdates and selenates are also reduced by ferrous-EDTA. Cheng[3] has shown that iron (II) rapidly reduces Cu^{2+} only in the presence of EDTA, tartrate and sodium hydroxide. The increased reducing power of iron (II) in the presence of EDTA can also be made evident by means of the oxidation-reduction indicator variamine blue B (4-amino-4′-methoxy diphenyl amine). Flaschka[5] titrated iron (III)-solution with EDTA with this indicator, adding a trace of iron (II)-salt to the solution. The dye is oxidised to an indophenol blue by iron (III) and reduced again when all the iron (III) is bound by complexation with the EDTA. Wehber[16] titrated EDTA at p_H 4—5 with standard ferric chloride solution with variamine blue B base as redox indicator.

We have now found that ferrous sulphate reduces cacotheline in the presence of EDTA at p_H 4. The reduction takes place best in the absence of oxygen of the air, giving an intense pink colored product. It is therefore possible to use cacotheline as an indicator in conjunction with a small amount of iron (II)-salt for the titration of ferric iron by EDTA. Through the aliquot of the iron (III)-solution containing cacotheline and suitably buffered, a current of carbon dioxide is passed for about ten minutes to drive out the dissolved air and then a small quantity of ferrous sulphate solution is added. Then the standard EDTA solution is run in from the burette, while the passage of carbon dioxide is continued. The titration mixture is stirred by means of a magnetic stirrer. A flask with three openings is used for the purpose. The nozle of the microburette fits into a rubber stopper which closes the middle opening. The two end openings are used for the passage and exit of carbon dioxide. The ferrous salt does not reduce the cacotheline so long as the ferric ions exist in solution. But when enough EDTA solution has been added to complex

all the ferric ions, then suddenly the cacotheline is reduced with the formation of the pink colored product. The transition has been found to be quite sharp.

Experimental

Materials. 1. The disodium EDTA employed in our experiments is the reagent grade chemical supplied by E. Merck under the trade name Titriplex III. A 0.05 molar solution of the salt was prepared by dissolving the appropriate weight of the salt and making the solution to the required volume. The solution is standardized against ferric alum solution of known molarity.

2. Ferric alum solution: A 0.025 M solution of ferric alum is prepared in 0.20 N sulphuric acid from A. R. ferric alum supplied by B. D. H. The solution was standardized by reduction in a Jones reductor and subsequent titration with a standard solution of dichromate.

3. Ferrous sulphate solution: An approximately decinormal solution of ferrous sulphate is freshly prepared from A. R. ferrous sulphate containing sulphuric acid, at 0.2 N and treated with analytical grade iron wire to reduce any Fe^{3+} present. It is essential that this solution is free from Fe^{3+} ions. Two drops of this solution were added to the ferric alum solution to be titrated.

4. Buffer solution: A buffer solution of 4.39 p_H consisting of sodium acetate-hydrochloric acid is used in this investigation. Phosphate-citric acid buffer cannot be used, as phosphate interferes in the titration.

5. Cacotheline solution: A 0.2 per cent solution of cacotheline in water has been prepared. 0.2 ml of this solution is used for each titration.

Procedure. 1.0 ml to 5.0 ml of the ferric alum solution is taken in the special titration vessel, and treated with 10–15 ml of the 4.39 p_H buffer solution, and 0.2 ml. of the cacotheline solution. Carbon dioxide is passed through this solution for about ten minutes, then two drops of the decinormal ferrous sulphate solution are added. The mixture is titrated with the standard disodium EDTA solution until a pink color just appears. The mixture is stirred during the titration by a magnetic stirrer and the passage of carbon dioxide is continued throughout the entire titration. At the beginning of the titration, the mixture has a red-brown color which changes to yellow gradually and attains a pink color at the end point.

Estimations of ferric iron have also been made in 0.01 molar solution with 0.02 molar EDTA solution. We have observed that it is desirable to have the concentration of the EDTA solution higher than that of the ferric alum solution.

Interference of phosphate. We have found that disodium hydrogen phosphate interferes in this titration.

Interference of iron (II). Butt and Strafford[2] reported that ferrous iron interferes in the titration of ferric iron with EDTA using ammonium thiocyanate as indicator. The ferrous salt is slowly oxidised during the titration and therefore the total ferrous and ferric iron is ultimately determined. Moreover, when the solution contains ferrous iron, the titration becomes rather slow as the speed of oxidation of the ferrous salt by oxygen of the air is slow. But under our experimental conditions, we have found that the presence of ferrous iron does not interefere. This is no doubt due to the fact that the titration with EDTA is conducted in an atmosphere of carbon dioxide.

Some typical results are given in Table 1 from which it is seen that the method gives satisfactory results.

Table 1

Amount of ferric salt taken g moles × 10^{-6}	Amount of ferric salt found g moles × 10^{-6}	Amount of ferric salt taken g moles × 10^{-6}	Amount of ferric salt found g moles × 10^{-6}
160.00	160.00	60.00	60.00
130.00	129.40	50.00	50.00
120.00	119.60	50.00	49.80
100.00	99.60	45.00	45.30
98.00	97.96	30.00	30.30
80.00	79.98	25.00	24.90
74.99	75.20	16.5	16.59
65.00	65.40	10.5	10.59

In Conclusion, two of us, Mr. V. Narayana Rao and Mrs. G. Somidevamma, desire to express our grateful thanks to the Ministry of Education, Government of India, for the award of Research Fellowships which have enabled them to take part in this investigation.

Summary

A volumetric method has been developed for the determination of iron (III) with disodium EDTA, using a mixture of cacotheline and iron (II) as indicator. The titration of the iron (III) salt is carried out in a buffered solution of p_H 4—5 in carbon dioxide atmosphere with magnetic stirring, until a pink color appears. The pink color is due to the reduction of cacotheline by ferrous-EDTA. The reduction occurs only when all the iron (III) is complexed by EDTA. The end point is sharp and the method has been found to give results accurate to ± 0.3 to ± 0.5 percent.

References

[1] Belcher, R., D. Gibbons and T. S. West: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 107 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 145 (1955/56). — [2] Butt, L. T., and N. Strafford: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 124 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 278 (1955/56). — [3] Cheng, K. L.: Analyt. Chemistry **27**, 1165 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 217 (1956). — [4] Cheng, K. L., R. H. Bray and T. Kurtz: Analyt. Chemistry **25**, 347 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 235 (1955). — [5] Flaschka, H.: Mikrochim. Acta **1954**, 361; cf. Z. analyt. Chem. **144**, 397 (1955). — [6] Hughes, L., and A. E. Murtell: J. physic. Chem. **57**, 694 (1953). — [7] Jones, S. S., and F. A. Long: J. physic. Chem. **56**, 25 (1952). — [8] Lydersen, D., and O. Gjems: Z. analyt. Chem. **138**, 249 (1953). — [9] Nielsch, W., and G. Böltz: Mikrochim. Acta **1954**, 481; cf. Z. analyt. Chem. **147**, 142 (1955). — [10] Přibil, R.: Komplexon Chemická Analyse, p. 136, Prague (1953). — [11] Přibil, R., Z. Koudela and B. Matyska: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 80 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **135**, 360 (1952). — [12] Přibil, R., V. Simon and J. Doležal: Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 573 (1951). — [13] Schwarzenbach, G., and J. Heller: Helv. chim. Acta **34**, 576 (1951). — [14] Sweetser, P. B., and C. E. Bricker: Analyt. Chemistry **25**, 253 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 201 (1954). — [15] Uzumasa, Y., and M. Nishimura: Bull. chem. Soc. Japan **28**, 88 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 217 (1956). — [16] Wehber, P.: Mikrochim. Acta **1955**, 812; cf. Z. analyt. Chem. **150**, 373 (1956).

Prof. G. Gopala Rao, Dr. Sc., Head of the Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Induced Reactions in Cerimetry. Part I

By

G. Gopala Rao and T. P. Sastri

(Eingegangen am 7. April 1956.)

Induced reactions sometimes cause serious interferences in quantitative analysis. Many determinations employing the most widely used oxidising agents e. g. permanganate and dichromate, are subject to the influence of induced reactions. One of the earliest instances of such interference is that caused by HCl in the estimation of iron (II) by potassium permanganate. The problem is of great practical interest because iron alloys, iron ores etc. are most conveniently brought into solution by treatment with hydrochloric acid. Zimmermann[7] recommended the addition of manganese sulphate in order to avoid the error caused by hydrochloric acid. Reinhardt[5] improved the method by the additional use of phosphoric acid. According to Kolthoff[2] the hydrochloric acid error is not entirely eliminated by the use of the Zimmermann-Reinhardt mixture. Like hydrochloric acid, phosphite also interferes in the permanganametric estimation of iron (II). Aqueous solutions of phosphite are only very slowly oxidised by permanganate. However, when iron (II) and phosphite are present together, the ferrous-permanganate reaction induces the oxidation of phosphite by permanganate. Various organic substances also interfere in the titrations of iron (II) by permanganate.

Induced reactions also interfere with the accuracy of volumetric titrations with potassium dichromate. Lyons and Appleyard[3] and Morton and Harrod[4] found that erroneous results are obtained in the dichromate titration of ferrous iron in various pharmaceutical preparations such as saccharated iron carbonate, ferrum sub chloridum citratum, ferrous lactate etc. Gopala Rao and Ramanjaneyulu[1] have shown that monohydric and polyhydric alcohols, monosaccharides and hydroxy carboxylic acids cause interference in the estimation of iron (II) by potassium dichromate. Westheimer[6] investigated the induced oxidation of manganese (II) during the oxidation of isopropyl alcohol with chromic acid. He found that the induction factor (number of mols of Mn^{II} oxidised/Number of mols of isopropyl alcohol oxidised) has a limiting value of 0.5. The mechanism of this induction is explained by the following scheme:

$$Cr^{VI} + (CH_3)_2\,CHOH \rightarrow Cr^{IV} + (CH_3)_2\,CO$$
$$Cr^{IV} + Mn^{II} \rightarrow Cr^{III} + Mn^{III}$$
$$2\,Mn^{IV} \rightarrow Mn^{++} + MnO_2$$

It is generally believed that the occurrence of induced reactions in chromic acid oxidations is due to the multielectron change involved in the reduction of chromic acid from hexavalent to trivalent state. This change is assumed to take place in stages, involving the formation of chromium (V) and chromium (IV) as intermediate states. Chromium (V) and chromium (IV) are believed to be more reactive than chromium (VI) (the acceptor in the induced reaction), the difficultly oxidisable substance is supposed to be oxidised by chromium (V) or chromium (IV). There is thus a competition for chromium (V) [or chromium (IV)] between the primary reducing substance (inductor) and the difficultly oxidisable substance (the acceptor). Hence, there will be a variation in the induction factor with variation in the relative concentrations of inductor and acceptor. Westheimer believes that a maximum value of 2 is realised for the induction factor, when chromium (V) is the intermediate and a maximum value of 0.5, when the active intermediate is chromium (IV).

Oxidations with ceric sulphate are generally believed to be unaffected by induced reactions, because the reaction involves the conversion of cerium (IV) to cerium (III) which takes place through a single electron transfer. In this communication we are reporting the results obtained by us during a study of an induced reaction observed to interfere during the titration of hydroquinone with ceric sulphate. It is well known that hydroquinone is readily oxidised to quinone by ceric sulphate. We have now observed that this oxidation induces the oxidation of a difficultly oxidisable substance like oxalic acid. According to the customary nomenclature, hydroquinone is the inductor, oxalic acid is the acceptor and ceric sulphate is the actor. The discovery of this induced reaction in cerimetry leads one to a reexamination of the mechanism of induced reactions in dichrometry.

Experimental

Materials employed: *The hydroquinone* used in these investigations is taken from a sample of the extra pure grade supplied by E. Merck. About 0.05 M solution of the substance is prepared with enough sulphuric acid to keep its concentration at about 2 N. At this acidity, it is observed that the solution is fairly stable for over 2 to 3 weeks when preserved in a stoppered amber coloured bottle. — *Ceric sulphate solution.* The ceric sulphate solution is prepared from a sample of B.P. cerous oxalate, which is free from iron but not from other rare earths. The solution was standardised against AnalaR sodium oxalate.

The experimental procedure adopted for the determination of hydroquinone was as follows: 10 ml of the hydroquinone solution were taken in a conical flask, 15 ml of 10 N sulphuric acid were added along with 0.5 ml of 0.1% diphenylbenzidine solution and the total volume made up to 150 ml. The mixture was then titrated with the standard ceric sulphate solution. Similar titrations of the hydroquinone solution were carried out after the addition of varying amounts of oxalic acid. The induction factor is calculated from the ratio: Number of mols of ceric sulphate consumed by oxalic acid/number of mols of ceric sulphate consumed by hydroquinone. The results are presented in Table 1.

Table 1

Amount of hydroquinone taken Millimols	Amount of oxalic acid added Millimols	Volume of ceric sulphate (0.04 N) solution consumed Milliliters	Induction factor F
0.2046	Nil	7.05	Nil
0.2046	1.24	7.85	0.114
0.2046	2.48	7.95	0.128
0.2046	3.72	8.00	0.135
0.2046	4.96	8.05	0.142

The induction factors given here can only be taken as approximate, because the value of the factor depends upon the speed of titration. From the results in Table 1, it is seen that the induction factor increases with increasing concentration of oxalic acid, when the concentration of the inductor (hydroquinone) is kept constant.

Under ordinary circumstances, ceric sulphate does not react rapidly enough with oxalic acid in the cold, as can be seen by the fact that the addition of the first drop of ceric sulphate to the cold acidified oxalic acid solution immediately produces the colour change of the diphenylbenzidine indicator. But when a known quantity of hydroquinone is titrated with ceric sulphate, in the presence of oxalic acid, the amount of ceric sulphate consumed is more than what is necessary to oxidise the hydroquinone. This indicates that the oxidation of hydroquinone by ceric sulphate induces the oxidation of oxalic acid by ceric sulphate. We have also carried out titrations of hydroquinone with ceric sulphate, using N-phenyl anthranilic acid as indicator. It has been observed that oxalic acid interferes even in such titrations and that the value of the

Table 2

10 ml of hydroquinone solution + 15 ml of 10 N sulphuric acid + 5 ml of oxalic acid + X ml of syrupy phosphoric acid + 0.5 ml of 0.1 percent diphenylbenzidine solution—diluted to 150 ml.

Amount of hydroquinone taken Millimols	Amount of oxalic acid added Millimols	Volume of phosphoric acid added Millilitres	Volume of ceric sulphate soln. consumed Millilitres	Induction factor *F*
0.2046	nil	nil	7.05	—
0.2046	1.25	nil	7.90	0.121
0.2046	1.25	1	7.25	0.028
0.2046	1.25	2	7.15	0.014
0.2046	1.25	3	7.15	0.014
0.2046	1.25	4	7.10	0.007
0.2046	1.25	5	7.10	0.007
0.2046	1.25	6	7.10	0.007
0.2046	1.25	8	7.10	0.007

induction factor is the same which ever indicator is used. We have found that citric acid, tartaric acid, malic acid, lactic acid, glucose and glycerol do not interfere in this titration.

Influence of phosphoric acid on the induction factor

In Table 2 (p. 353) are recorded the results obtained in a study of the influence of phosphoric acid on the interference of oxalic acid in the cerimetric estimation of hydroquinone with diphenyl benzidine as inside indicator.

The results in Table 2 show that the addition of phosphoric acid in sufficient concentration very nearly eliminates the interference of oxalic acid.

Influence of sodium fluoride

Sodium fluoride has also been observed to suppress the induced reaction. When sufficient concentration of sodium fluoride is present, the interference of oxalic acid is completely eliminated. The results are presented in Table 3.

Table 3

10 ml of hydroquinone solution + 15 ml of 10 N sulphuric acid + 5 ml of oxalic acid + X ml of sodium fluoride solution + 0.5 ml of 0.1% diphenyl benzidine solution—diluted to 150 ml

Amount of hydroquinone taken Millimols	Amount of oxalic acid added Millimols	Volume of sodium fluoride solution added Millilitres	Volume of ceric sulphate soln. consumed Millilitres	Induction factor F
0.2046	nil	nil	7.05	—
0.2046	1.25	nil	7.90	0.121
0.2046	1.25	1	7.40	0.049
0.2046	1.25	2	7.30	0.035
0.2046	1.25	3	7.10	0.007
0.2046	1.25	4	7.05	—
0.2046	1.25	5	7.05	—

We have observed that sodium fluoride somewhat retards the speed of the colour change of the indicator, so that the titration must be done slowly, towards the end point, waiting a few seconds after the addition of each drop of the ceric sulphate.

Summary

1. Contrary to the common belief that cerimetric titrations are not affected by induced reactions, we have now found that oxalic acid interferes in the cerimetric determination of hydroquinone. The induction factor has the same value whatever inside indicator is used—diphenyl benzidine or N-phenyl anthranilic acid.

2. When syrupy phosphoric acid is added in sufficient concentration the interference of oxalic acid is very nearly eliminated.

3. When sodium fluoride is added in sufficient concentration the interference of oxalic acid is completely suppressed.

References

[1] Gopala Rao, G., and J. V. S. Ramanjaneyulu: Current Sci. **18**, 72 (1949). — [2] Kolthoff, I. M.: Volumetric Analysis Vol. II, Translated by N. H. Furman, New York (1928), 309. — [3] Lyons, C. G., and F. N. Appleyard: Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **9**, 462 (1936); **10**, 343 (1937); cf. Z. analyt. Chem. **118**, 301 (1939/40). — [4] Morton, C., and D. C. Harrod: Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **9**, 480 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **118**, 301 (1939/40). — [5] Reinhardt, C.: Chemiker-Ztg. **13**, 323 (1889). — [6] Westheimer, F. H.: Chem. Reviews **45**, 419 (1949). — [7] Zimmermann, C.: Liebigs Ann. Chem. **213**, 305 (1882).

Prof. G. Gopala Rao, Dr. Sc., Head of the Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Banaras (India)

A Thiocyanate-Ceriometric Determination of Silver and Copper

By

M. K. Joshi

(Eingegangen am 23. April 1956)

The quantitative oxidation of thiocyanate by ceric sulphate was reported recently from these laboratories[1]. An aliquot volume of KSCN was boiled with a known excess of ceric sulphate solution in an overall 6 N H_2SO_4 medium and the excess titrated against standard Mohrs salt solution using ferroin indicator. The chief merit of this prodecure was shown to be the use of $Ce(SO_4)_2$ which, on account of its remarkable stability on standing and even on boiling, stand today almost unrivalled in quantitative analysis[2, 3, 7, 8]. Since a number of sparingly soluble metal thiocyanate complexes are known, a quantitative study of these in the light of the KSCN-$Ce(SO_4)_2$ reaction was not without interest. Two such cases, namely those of the metals copper and silver, are presented in this paper.

Experimental

Ceric sulphate solution was obtained by digesting a 40% commercial sample of ceric oxide in sulphuric acid[6] and was standardised against Mohr's salt solution[4]. Exactly weighed pure samples of $AgNO_3$ and $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ were dissolved in water and their respective metal content was determined by the Mohr's and the iodometric procedure. The KSCN solution was standardised by the classical Volhard's and also by the ceric sulphate method[1].

To an aliquot volume of silver nitrate solution taken in a 250 ml measuring flask, a known excess of KSCN was added and the solution diluted upto the mark. The precipitated AgSCN was then filtered over a dry Whatman No. 42 and the excess KSCN in a definite portion of the filtrate was determined by the ceric sulphate method[1]. The difference in the volume of $Ce(SO_4)_2$ equivalent to the KSCN added and that remaining over then corresponds to the amount of silver present in the given solution of $AgNO_3$ is in accordance with the following equations:

$$AgNO_3 + KSCN \rightarrow AgSCN + KNO_3 \qquad (i)$$

$$6\ Ce(SO_4)_2 + KSCN + 4\ H_2O \rightarrow 3\ Ce_2(SO_4)_3 + KHSO_4 + HCN + 3\ H_2SO_4 \qquad (ii)$$

Thus $6\ Ce(SO_4)_2 \equiv 1\ KSCN \equiv 1\ Ag$, or, in other words 1 ml of N $Ce(SO_4)_2$ is equal to 0.01798 g of silver. Results of a representative set of experiments are returned in Table 1.

Table 1. *Estimation of Silver*

Expt. No.	Vol. of 0,04415 N $AgNO_3$ sol. taken ml	Vol. of 0,03857 N KSCN sol. added ml	Vol. of 0,06803 N $Ce(SO_4)_2$ sol. ml (in Expt. No. 1 and 2 0,08824 N $Ce(SO_4)_2$ sol.) = KSCN added	unreacted	reacted	Wt. of silver, g By Mohrs method x	By $Ce(SO_4)_2$ method a	Difference x—a
1	2,5	50,48	132.40	124.90	7.50	0.01191	0.01191	Nil
2	5	50,48	132.40	117.35	15.05	0.02382	0.02389	+ 0.00007
3	10	50	169,75	130.80	38.95	0.04763	0.04765	+ 0.00002
4	20	75	254.60	176.80	77.80	0.09526	0.09519	— 0.00007
5	30	100	339.50	223.00	116.50	0.1429	0.1425	— 0.0004
6	40	100	339.50	183.20	156.30	0.1905	0.1912	+ 0.0007

Copper was precipitated in an aliquot volume of cupric sulphate solution by adding a small quantity of pyridine and a known excess of KSCN and the excess was then determined as described above. Since the composition of the prepicitate is $Cu(Py)_2(SCN)_2$, it follows from eq. (ii) that $6\ Ce(SO_4)_2 \equiv 1\ KSCN \equiv \frac{1}{2}\ Cu$, or, 1 ml of N $Ce(SO_4)_2$ corresponds to 0.005297 g of copper. The experimental data are presented in Table 2.

Table 2. *Estimation of Copper*

Expt. No.	Volume of 0,05257 N $CuSO_4$ sol. taken ml	Volume of 0,03886 N KSCN sol. added ml	Volume of 0.06834 N $Ce(SO_4)_2$ ml = KSCN added	unreacted	reacted	Wt. of copper, g By standard method x	By $Ce(SO_4)_2$ method a	Difference x—a
1	2,709	50	170.5	145.6	24.9	0.009057	0.009016	— 0.000041
2	5,418	50	170.5	120.5	50.0	0.01811	0.01810	— 0.00001
3	8,126	50	170,5	95.4	75.1	0.02717	0.02719	+ 0.00002
4	10	50	170.5	77.7	92.8	0.03342	0.03359	+ 0.00017
5	20	75	255.8	70.4	185.4	0.06684	0.06613	— 0.00071
6	30	100	341.0	63.1	277.9	0.1003	0.1007	+ 0.0004
7	40	125	426.4	55.6	370.8	0.1337	0.1343	+ 0.0006

Author's thanks are due to Professor S. S. Joshi for research facilities.

It will be seen from Tables 1 and 2 that the amount of silver or copper obtained by the ceric sulphate method is in fair agreement with that calculated by the standard. Because of the high equivalent weight of ceric sulphate and the large stoichiometric ratio, 6 $Ce(SO_4)_2$ = 1 Ag or ½ Cu, the suitability of the present method particularly in estimating small quantities of the metal ion is emphasised.

Further work on the estimation of cobalt, nickel and other metals forming stable thiocyanate complexes is now in progress.

Summary

Volumetric estimation of silver and copper, based on the quantitative precipitation of the respective metal ion as the sparingly soluble AgSCN and $Cu(Py)_2(SCN)_2$ by a known excess of KSCN and determination of the excess by standard ceric sulphate, is described. On similar lines, estimation of cobalt, nickel and other metals is also suggested.

References

[1] Deshmukh, G. S., and M. K. Joshi: J. Indian chem. Soc. **31**, 413 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 383 (1955). — [2] Furman, N. H., and J. H. Wallace: J. Amer. chem. Soc. **51**, 1449 (1929); cf. Z. analyt. Chem. **83**, 203 (1931). — [3] Smith, G. F.: J. Amer. chem. Soc. **50**, 755 (1928). — [4] Smith, G. F., and C. A. Getz: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 304 (1938). — [5] Vogel, A. I.,: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, p. 511. London: Longmans, Green & Co. 1948. — [6] Willard, H. H., and P. Young: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1322 (1928); cf. Z. analyt. Chem. **79**, 360 (1930). — [7] Young, P.: J. chem. Educat., **11**, 466 (1934). — [8] Young, P.: Analyt. Chemistry **24**, 152 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 54 (1954).

Dr. M. K. Joshi, Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Vanadium. Nach H. E. Palmer[1] kann *4wertiges Vanadin* bestimmt werden, indem man es mit überschüssigem $K_3Fe(CN)_6$ in alkalischer Lösung oxydiert und das entstandene Cyanoferrat(II) mit Permanganat titriert. Nach B. Suseela[2] läßt sich das Verfahren vereinfachen, indem man mit Cer(IV)-salz statt mit Permanganat titriert. — *Ausführung.* Man versetzt die Vanadylsulfatlösung mit dem 1,5 bis 2fachen Überschuß an 0,1 n $K_3Fe(CN)_6$-Lösung und soviel NaOH, daß die Lösung 0,5—1 n alkalisch wird. Nach ½ stündigem Stehen füllt man auf 250 ml auf, versetzt einen aliquoten Teil mit Schwefelsäure (1:3) bis zum Auftreten eines grünen Niederschlages und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung unter Verwendung von Ferroin oder von 1—2 Tropfen $FeCl_3$-Lösung (die gegen Ende zuzusetzen sind) als Indicator. A. Kurtenacker

[1] Z. anorg. allg. Chem. **67**, 418 (1910); vgl. diese Z. **51**, 245 (1912).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 543—545 (1955). Banaras Hindu Univ., Banaras (Indien).

Für die bekannte Vanadin(V)-titration mit Eisen(II)-maßlösung kann nach L. Erdey, K. Vigh und E. Bodor[1] mit Vorteil *Variaminblau* als Indicator dienen. Die entstehenden Eisen(III)-Ionen müssen komplex gebunden werden, damit der Indicator richtig anspricht. Als Komplexbildner können Phosphorsäure bei p_H 2,2 (8 ml konz. Phosphorsäure + 10 g krist. Natriumacetat auf 100 ml Lösung), Pyrophosphat (4 g $Na_4P_2O_7$ + 5 ml Schwefelsäure [1+1] auf 100 ml Lösung) oder Natriumfluorid (4 g NaF + 5 ml Schwefelsäure [1+1] + 10 ml 20%ige Natriumacetatlösung) dienen. Die Resultate sind auf ±0,36% genau. Oxydierende Stoffe, schwerlösliche Sulfate bildende Metall-Ionen sowie Citrat und Tartrat stören. — *Ausführung.* Man neutralisiert die 50—150 mg Vanadin(V) enthaltende Lösung mit Natronlauge gegen Phenolphthalein, macht dann je nach dem gewählten Komplexbildner die oben angegebenen Zusätze, verdünnt auf 100 ml Endvolumen und titriert nach Zusatz von 3 Tropfen frisch bereiteter 1%iger Variaminblaulösung zuerst möglichst rasch, dann langsamer bis zur hellen grünlichblauen Farbe, die sich auch bei neuem Indicatorzusatz nicht ändern darf. — *Bestimmung in Ferrovanadin.* Man löst 0,25 g Probe in 10 ml Salpetersäure (1:3) + 5 ml Schwefelsäure (1:1), raucht bis zur Bildung von SO_3-Nebeln ab, fügt dann 10 ml Wasser und 30 ml 4%ige $K_2S_2O_8$-Lösung zu, kocht 10 min und neutralisiert mit 5 n Natronlauge bis zur Abscheidung von Eisenhydroxyd. Die Titration erfolgt zweckmäßig unter Verwendung von Pyrophosphat als Komplexbildner. — *Bestimmung in Stahl.* Zur Oxydation des Vanadins wird $KBrO_3$ empfohlen, da gleichzeitig anwesendes Chrom(III) nicht mitoxydiert wird. Die Summe Cr + V kann nach Oxydation mit Peroxydisulfat bestimmt werden. — *Ausführung.* Man löst 1—3 g Probe unter Verwendung von 10 ml Schwefelsäure (1 + 5) + 40 ml Phosphorsäure (1 + 1) je 1 g Probe, kocht mit 10 ml Salpetersäure (1 + 4), raucht ab und wiederholt dies notfalls bis zur vollständigen Lösung des Rückstandes. Nach Verdünnen auf 100—300 ml (je nach Einwaage) setzt man 5 g NH_4Cl und 25 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung zu, kocht 15 min, versetzt die abgekühlte Lösung mit 2 g $Na_4P_2O_7$ je 1 g Einwaage und titriert mit 0,1 n Eisen(II)-lösung. Die Indicatormenge ist dabei auf 3×6 Tropfen zu erhöhen, um den Farbumschlag in der durch Cr^{III} stark gefärbten Lösung deutlich sichtbar zu machen. — Ähnlich kann die *Vanadinbestimmung in unreinem Vanadinpentoxyd oder im Vanadinschlamm* durchgeführt werden. Störende Aluminium-Ionen werden im letzten Fall durch Zugabe von 5 g Natriumoxalat komplex gebunden.

Eine direkte ascorbinometrische Bestimmung von Vanadat-Ion kann nach L. Erdey, E. Bodor und I. Buzás[2] in schwach schwefelsaurer Lösung ausgeführt werden. Die gegen Phenolphthalein neutralisierte, 50—200 mg Vanadiumpentoxyd enthaltende Lösung wird mit 10 ml 1 n Schwefelsäure angesäuert, zu etwa 100 ml Endvolumen verdünnt, und bis zum Farbumschlag von Braun über Grün in Blaugrün mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung titriert. Nach Zugabe von 0,2 ml 1%iger Variaminblaulösung wird die nun dunkelviolette Lösung bis Hellblau weiter titriert. Das Ergebnis ist wegen ablaufender Nebenreaktionen etwas zu niedrig. Daher wird ein zweiter Lösungsanteil ohne Indicator rasch bis nahe an den Endpunkt, was an der Farbänderung der Lösung gut sichtbar ist, mit Maßlösung versetzt. Nach Zugabe des Indicators wird zu Ende titriert. Die Gesamttitration soll in 3 min beendet sein. Die Genauigkeit beträgt ± 0,5%.

Genauer als nach dem vorstehend beschriebenen direkten Titrationsverfahren kann *Vanadium indirekt ascorbinometrisch* bestimmt werden. Nach L. Erdey,

[1] Acta chim. Acta Sci. hung. (Budapest), **7**, 293—305 (1955). Techn. Univ. Budapest.

[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **7**, 277—285 (1955).

I. Buzás und E. Bodor[1] versetzt man die Vanadin(V)-lösung mit überschüssiger Eisen(II)-lösung und titriert das entstandene Eisen(III)-salz mit Ascorbinsäurelösung. Es treten keine Nebenreaktionen auf. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0{,}1\%$. Von Fremd-Ionen stören besonders Phosphat sowie mit Sulfat-Ionen niederschlagbildende Metall-Ionen, ferner Weinsäure, Citronensäure und Oxalsäure. — *Ausführung.* Man neutralisiert die 100—200 mg V_2O_5 enthaltende Lösung mit Natronlauge gegen Phenolphthalein, versetzt mit 15 ml 1 n Salzsäure und 5 ml der aus dem Cadmiumreduktor entnommenen eisen(III)-freien 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung. Nach dem Verdünnen auf ein zu erwartendes Endvolumen von 100 ml läßt man 0,1 n Ascorbinsäurelösung bis zur blaugrünen Farbe zufließen, fügt dann 0,2 ml 1%iger Variaminblaulösung zu und titriert zu Ende. J. Plank

Kleine Mengen von 5-wertigem Vanadium — $5 \cdot 10^{-7}$ bis $100 \cdot 10^{-7}$ Mol, entsprechend 25—500 μg — können nach W. M. Wise und W. W. Brandt[2] mit *Benzhydroxamsäure* spektralphotometrisch bestimmt werden. Der entstehende Komplex läßt sich zwischen p_H 1,2 und p_H 5,5 mit n-Hexanol quantitativ extrahieren, er besitzt in Hexanollösung die maximale Lichtabsorption bei 450 mμ. Die quantitative komplexe Bindung des Vanadiums erfordert einen mindestens 10fachen Reagensüberschuß. Die Extinktion ist vom Salzgehalt (KCl) der wäßrigen Phase bis zur Ionenstärke 2,0 unabhängig. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich von etwa 1,3—25 μg V/ml erfüllt. Die aus 10 Messungen ermittelten Standardabweichungen s betragen bei hohen Vanadiumkonzentrationen etwa 0,5%, bei niedrigen Konzentrationen bis zu 5%. Infolge Komplexbildung mit Benzhydroxamsäure stören Ti^{IV}, Fe^{III}, Sn^{IV}, Mo^{VI}, Zr^{IV}, Mn^{II}, Th^{IV}, Al^{III} und W^{VI}. Die Komplexe der fünf letztgenannten Elemente sind farblos, so daß man die Störung durch Anwendung eines größeren Reagensüberschusses ausschalten kann. Ferner stören starke Reduktionsmittel durch Reduktion des Vanadiums, Oxydationsmittel infolge Zerstörung des Reagenses und alle Lösungsgenossen mit starker Eigenfärbung. Folgende Verbindungen stören bis zu 100fachem molaren Überschuß nicht: $(NH_4)_2SO_4$, $MgCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $BaCl_2$, Ta_2O_5, $Cr(NO_3)_3$, $CuSO_4$, $Zn\,Cl_2$, $CdCl_2$, KH_2PO_4, NaF, KBr, Na_2CO_3, KSCN, Na-citrat, KNa-tartrat, $KClO_4$, H_3BO_3, Na_2HAsO_4, $(NH_4)_2S_2O_8$ und $UO_2(CH_3CO_2)_2$. — *Arbeitsvorschrift.* Zur Probenlösung, die nicht mehr als $1 \cdot 10^{-5}$ Mol Vanadium (500 μg V) enthalten soll, gibt man 10,0 ml der wäßrigen, auf p_H 5 eingestellten 0,02 m Reagenslösung, säuert mit 6 m Schwefelsäure bis p_H 2,0 an und verdünnt mit Wasser auf 30—90 ml. Dann schüttelt man mit genau 20 ml n-Hexanol aus, zentrifugiert den Extrakt und mißt seine Extinktion bei 450 mμ gegen n-Hexanol. Die Vanadiumkonzentration entnimmt man einer in gleicher Weise aufgestellten Eichkurve. — Zur *Bestimmung des Vanadiums in Stählen* entfernt man Chloride und Nitrate durch Abrauchen mit Schwefelsäure und trennt dann das Eisen durch Elektrolyse an einer Quecksilberkathode mit 6—7 V und 4—5 A ab. Die eisenfreie Lösung oxydiert man nach Zusatz von 2 Tropfen 0,3 m Silbernitratlösung in der Siedehitze mit 1 g Kaliumperoxydisulfat und engt in einem Becherglas auf etwa 50 ml ein. Nach Abkühlung stellt man mit festem Kaliumhydroxyd den p_H-Wert auf 1,4 ein, läßt abermals abkühlen, gibt 20 ml Reagenslösung hinzu, versetzt mit Natronlauge bis auf p_H 2,0, extrahiert mit 20 ml n-Hexanol und verfährt weiter wie oben beschrieben. — *In Rohölen und Ölrückständen* wird Vanadium nach Naßveraschung der Proben[3] mit Schwefelsäure + Salpetersäure und anschließendem Abrauchen mit Perchlorsäure bestimmt. Störende Eisenmengen werden wie oben elektrolytisch entfernt. H. Specker

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **7**, 287—292 (1955).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1392—1395 (1955). Purdue Univ., West Lafayette, Ind.

[3] Smith, G. F.: Anal. chim. Acta **8**, 417 (1953); vgl. auch diese Z. **142**, 131 (1955).

Elementarer Schwefel kann in Mischung mit anorganischen oder organischen Substanzen nach F. Feigl und C. Stark[1] dadurch nachgewiesen werden, daß man die Probe mit geschmolzenem Benzoin erhitzt, wobei sich nach der Gleichung $C_6H_5CHOHCOC_6H_5 + S = C_6H_5COCOC_6H_5 + H_2S$ neben Benzil Schwefelwasserstoff bildet, der mit Bleiacetatpapier erkannt wird. Von flüssigen Substanzen werden 1—3 Tropfen verwendet und zur Trockne eingedampft. Das Reaktionsgemisch wird im Glycerinbad auf 140 –150° C erhitzt; nach 1—2 min färbt sich das Bleiacetatpapier braun. 0,5 μg S können noch erfaßt werden. Selen stört nicht.

G. Denk

Eine komplexometrische Methode der Sulfidbestimmung beschreibt P. Kivalo[2]. Man fällt mit überschüssiger, eingestellter Kupferperchloratlösung bei neutraler oder schwach saurer Reaktion Kupfersulfid und titriert den Kupferüberschuß komplexometrisch zurück. Die Genauigkeit der Bestimmung des überschüssigen Kupfers ist die gleiche wie bei jodometrischer Bestimmung, sie beträgt etwa $\pm 0{,}5\%$. — *Ausführung.* Man versetzt 25 ml 0,05 m Kupfer(II)-perchloratlösung mit 15 ml einer Acetatpufferlösung, die 0,67 m an Essigsäure und 0,33 m an Natriumacetat ist, fügt langsam 10—40 ml der etwa 0,02 m Natriumsulfiduntersuchungslösung zu, filtriert das Kupfersulfid in einen G 4-Glasfiltertiegel ab und wäscht mit 25—30 ml heißem Wasser. Zum Filtrat gibt man einige Tropfen Ammoniak, bis die Kupferlösung tiefblau und klar geworden ist, verdünnt auf 100—120 ml, fügt 3 bis 6 Tropfen einer gesättigten wäßrigen Murexidindicatorlösung zu und titriert mit 0,05 m Komplexon III-lösung auf Rotviolettfärbung. K. Brodersen

Oxydimetrische Methoden zur volumetrischen Sulfitbestimmung. Nach Untersuchungen von K. Bhaskara Rao und G. Gopala Rao[3] läßt sich gelöstes Sulfit mit Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat oder Cer(IV)-sulfat quantitativ zu Sulfat oxydieren, ohne daß Bildung von Dithionat eintritt, wenn man bei kontrolliertem p_H-Wert in Gegenwart von Katalysatoren arbeitet. Bei Verwendung von *Kaliumpermanganat* als Oxydationsmittel fügt man zu 50 ml Untersuchungslösung 1 ml 1%iger *Kupfersulfatlösung* als Katalysator, arbeitet in 1 n essigsaurer Lösung und titriert mit Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung den Permanganatüberschuß zurück. Auch in 1 n schwefelsaurer Lösung erhält man quantitative Oxydation zu Sulfat, wenn man *Jodmonochlorid* als Katalysator zugibt. Die Jodmonochloridlösung enthält in 500 ml 279 mg KJ, 178 mg KJO_3 und 250 ml konz. Salzsäure. Man benötigt 1 ml dieser Lösung auf 50 ml Untersuchungslösung. — Oxydiert man mit *Cer(IV)-sulfat*lösung unter Verwendung von 1 ml der *Jodmonochlorid*lösung als Katalysator, dann erhält man in 7,5 n schwefelsaurer Lösung quantitative Oxydation zu Sulfat. Man titriert mit Mohrschem Salz und Ferroin als Indicator zurück. Mit *Kaliumdichromat* kann man ohne *Katalysatoren* in bis 1 n salzsaurer Lösungen quantitativ zu Sulfat oxydieren. In stärker salzsauren Lösungen, z. B. 5 n salzsauren, erhält man richtige Werte bei Verwendung von *Jodmonochlorid* oder *Kupfersulfat* als Katalysatoren in den oben angegebenen Mengen. In schwefelsauren Lösungen wird nur bei Verwendung von JCl als Katalysator quantitative Oxydation des Sulfits zu Sulfat erreicht. Die Lösung soll dabei 1 n schwefelsauer sein. In 1—3 n essigsaurer Lösung erfolgt quantitative Oxydation zu Sulfat ohne Katalysatoren. Auch mit *Natriumvanadat* kann man in 5 n salzsaurer Lösung mit *Jodmonochlorid* als Katalysator die Titration ausführen. In allen Fällen läßt man die Sulfit-Untersuchungs-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1838 (1955). Minist. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 1809 (1955). Inst. f. Technology, Helsinki (Finnland).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 313—322 (1955). Andhra Univ. Waltair, (S. Indien).

lösung in einen Überschuß des Oxydationsmittels einfließen und titriert nach einigen Minuten bei Zimmertemperatur zurück. Die Genauigkeiten betragen + 0,5% und besser. K. Brodersen

Sulfat. L. Szekeres und E. Bakács-Polgár[1] berichten über eine maßanalytische Methode zur Bestimmung von Sulfat-Ionen. Prinzipiell sollte die Bestimmung in Anwesenheit von minimaler Menge Soda und Phenolphthalein mit einer Bariumchloridmaßlösung ausführbar sein, da die Löslichkeit von Bariumsulfat geringer als die von Bariumcarbonat ist. Es ist aber dem nicht so, die Entfärbung der roten Lösung ist nicht gut sichtbar. Wird aber Sulfatlösung mit einer ungefähr äquivalenten Menge Soda und zwecks Verminderung der Löslichkeit des ausfallenden Bariumsulfats mit Alkohol versetzt, so daß der Alkoholgehalt der Lösung 25—30% beträgt, so ist die Sulfatmenge mit einer Bariumchloridmaßlösung auch im Mikromaßstab bestimmbar. Den Endpunkt der Titration zeigt die Entfärbung von Phenolphthalein an. J. Plank

Zur nephelometrischen Halbmikrobestimmung von Sulfat fällen P. Blanc, P. Bertrand und L. Liandier[2] in schwach salzsaurer Lösung mit einer Bariumchloridlösung, die „Tween 20" (= Monolaurat von Polyoxyäthylsorbit) als Schutzkolloid enthält. Die Trübung wird nach 15 min elektrophotometrisch mit Blaufilter gegen bidest. Wasser als Vergleichsflüssigkeit gemessen. — *Ausführung.* Um SO_4^{2-} im *Trinkwasser* zu bestimmen, versetzt man 40 ml des Wassers mit 1 ml Salzsäure (1:10) und 4 ml einer 10%igen Bariumchloridlösung, zu der 20% ihres Volumens „Tween 20" gegeben wurden. — Bei *Mineralwässern* nimmt man 0,5—2 ml und verdünnt mit dest. Wasser auf 40 ml. — Von *biologischen Flüssigkeiten*, wie Urin, verwendet man soviel, daß nicht mehr als 2 mg SO_4^{2-} vorliegen und verdünnt gegebenenfalls auf 40 ml. Sind die Lösungen gefärbt, so stellt man sich aus der Probe eine Vergleichslösung gleicher Konzentration her, gibt aber kein Bariumchlorid, sondern 4 ml einer 20%igen Lösung von „Tween 20" hinzu. — Ebenso wird *Sulfat im Wein* bestimmt, wobei man 1 ml verwendet. G. Denk

Ein spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Tetrathionat haben O. A. Nietzel und M. A. DeSesa[3] angegeben. Die Reaktion beruht auf der Bildung einer dem Tetrathionat äquivalenten Menge Thiocyanat mit Cyanid in alkalischer Lösung. Das Thiocyanat wird in salpetersaurer Lösung mit Eisen(III)-nitrat in undurchsichtigen Zylindern umgesetzt und bei 460 mμ gemessen. — *Ausführung.* 25 ml Probelösung (0,05—5 mg Tetrathionat) werden zur Entfernung störender Kationen durch eine 25 ml-Bürette, die mit dem Kationenaustauscher Amberlite IR-120 in H^+-Form gefüllt ist, geschickt. Anschließend wird die Säule mit 15 ml Wasser gewaschen. Durchlauf und Waschwasser werden gemeinsam mit Ammoniak (1 : 10) gegen Phenolphthalein neutralisiert und mit 5 ml 5%iger Natriumcyanidlösung versetzt. Nach 15 min gibt man unter dem Abzug 10 ml Salpetersäure (1 : 1) hinzu und spült die Lösung, nachdem die HCN-Entwicklung beendet ist, in einen mit Krylon-Schwarz überzogenen 100 ml-Schüttelzylinder. Man fügt 5 ml 2 molare Eisen(III)-nitratlösung zu, verdünnt auf 100 ml und schüttelt gut durch. Die Messung erfolgt gegen Blindansatz bei 460 mμ in 10 mm oder 100 mm-Küvette. Mit einer Testlösung, die man aus einer Natriumtetra-

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 298—300 (1955) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Agrarwiss. Univ., Budapest.

[2] Chim. analytique **37**, 305—307 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1839—1841 (1955). National Lead Co., Inc., Winchester, Mass. (USA).

thionatdihydrat-Stammlösung hergestellt hat, stellt man unter den gleichen Bedingungen die Eichkurve auf. Sie reicht bei der 10 mm-Küvette von 0,73—7,3 mg, bei der 100 mm-Küvette von 0,05—0,50 mg Tetrathionat. Die Färbung ist in den geschwärzten Zylindern, die nur an der 100 ml-Marke einen durchsichtigen Ring haben, etwa 4 Std konstant. Durch Zugabe von 50 ml Aceton auf 100 ml Meßlösung in durchsichtigen Zylindern konnte die Färbung ebenfalls stabilisiert werden, da hierdurch aber die Probemenge eingeschränkt wird, wurde auf die Acetonzugabe verzichtet. Kontrollanalysen zeigten einen Durchschnittsfehler von $\pm 1\%$. Nach dieser Methode können noch 2 mg Tetrathionat-Ion/l bestimmt werden. H. Pohl

Die Trennung der Selenat-, Selenit-, Tellurat- und Tellurit-Ionen durch Chromatographie und Ionophorese auf Papier beschreiben F. Veselý, F. Šmirous und J. Vepřek-Šiška[1]. — *Papierchromatographie.* Auf Whatman Nr. 1-Papier (34×8 cm) wird 1 μl der zu untersuchenden Lösung 4 cm vom unteren Rande der Papierstreifen aufgetragen. Die Papierstreifen tauchen 2,5 cm tief in das Lösungsmittelgemisch. Man läßt das Chromatogramm 4 Std laufen. Als bestgeeignetes Lösungsmittel erweist sich das Gemisch Äthanol-Methanol-1,94 n Salpetersäure (30:70:100), mit dem folgende R_f-Werte erhalten werden: Se^{VI} 0,92; Se^{IV} 0,79; Te^{VI} 0; Te^{IV} 0,67. Selenit und Tellurat können noch in Mengen von 0,5 μg, Selenat und Tellurit in Mengen von 2—2,5 μg sicher nachgewiesen werden. — *Ionophorese.* 1 μl der zu analysierenden Lösung wird in die Mitte des Papierstreifens (56×1.5 cm) aufgetragen. Nach Befeuchten mit der Elektrolytlösung und Entfernen des Überschusses wird die Elektrophorese zwischen 2 Glasplatten nach M. Lederer und F. L. Ward[2] durchgeführt. Bei Anwendung von 0,4 n Na_2SO_4-Lösung als Elektrolyt werden alle 4 Ionen schon nach 1 Std deutlich getrennt. In 0,1 n Schwefelsäure erreicht man eine vollkommene Trennung von Se^{IV}, Se^{VI} und Te^{IV} oder Se^{VI}, Te^{IV} und Te^{VI} bereits nach 20 min. Te^{VI} und Se^{IV} lassen sich hier nicht trennen, da sie zusammen auf dem Startpunkt bleiben. Te^{IV} bewegt sich in 0,1 n Schwefelsäure als Kation. Der Nullpunkt kann sich bei diesen Bestimmungen etwas verschieben. Die Größe der Verschiebung wird durch Prüfung mit einem Nichtelektrolyten [$Hg(CN)_2$ oder Glucose] festgestellt. — Als Entwickler zum Sichtbarmachen der Flecken dient 10%ige, mit Salzsäure angesäuerte KJ-Lösung, die mit Se^{IV} und Te^{IV} sofort Braunfärbung gibt. Nach einigen Stunden färbt sich das ganze Papier durch freigewordenes Jod braun. Nach Reduktion des Jods mit alkalischer 10%iger $Na_2S_2O_3$-Lösung hinterbleiben auf den Flecken rotes Selen und schwarzes Tellur.

A. Kurtenacker

Die photometrische Mikrobestimmung von Tellur mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat[3] untersuchen H. Gotô und Y. Kakita[4] auf ihre Anwendbarkeit in der *Eisen- und Stahlanalyse*. Zur Ausführung der Tellurbestimmung fällt man die Lösung, deren Acidität zwischen p_H 3,32 und 5 n Schwefelsäure liegen soll, mit 0,1%iger wäßriger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und extrahiert die Flüssigkeit (25 ml) mit 5 ml Benzol (Chloroform ist ebensogut geeignet). Um 100 μg Tellur quantitativ zu extrahieren, genügt es, etwas mehr als 30 sec zu schütteln. Man photometriert im Pulfrich-Photometer mit Quecksilberlampe und Filter Hg 436. Die Färbung ist etwa 10 min haltbar und verblaßt dann. Im Bereich von etwa 20—200 μg Te besteht lineare Abhängigkeit zwischen Absorption und Te-Gehalt. — Zur Trennung des Tellurs von störenden Metallen wird die Reduktion

[1] Chem. Listy **49**, 1661—1663 (1955) [Tschechisch]. Chem.technol. Hochsch. Prag.
[2] Anal. chim. Acta **6**, 355 (1952); vgl. diese Z. **138**, 387 (1953).
[3] Vgl. dazu H. Bode; diese Z. **144**, 90 (1955).
[4] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **7**, 365—376 (1955); Res. Inst. Iron, Steel and other Metals.

mit Zinn(II)-chlorid empfohlen. Für die Fällung von 100 μg Te in Gegenwart von 1 g Eisen sind 5 g Zinn(II)-chlorid notwendig. Die Säurekonzentration bei der Fällung soll mindestens 3 n an Salzsäure + Perchlorsäure, 4 n an Perchlorsäure allein oder 3 n an Schwefelsäure allein sein. Die Trennung von *Aluminium* erfolgt wie die von Eisen. Kupfer und Wismut stören, da sie zum Teil mit dem Tellur ausfallen. Die kleinen, in technischen Eisensorten vorhandenen Cu-Mengen sind aber ohne störenden Einfluß. — *Mikrobestimmung von Tellur in Eisen und Stahl.* Man löst 0,5—1,0 g Probe in Salpetersäure (1 : 1) in der Hitze, fügt 10 ml Perchlorsäure zu und erhitzt weiter, bis diese zu rauchen beginnt. Man kühlt, löst unter Erwärmen in 25—30 ml Salzsäure und 70 ml Wasser, fügt 10 g festes Zinn(II)-chlorid hinzu, schüttelt bis zur Auflösung und läßt 1 Std stehen. Dann filtriert man, wäscht 3 mal mit 3 n Salzsäure und etwa 10 mal mit Wasser, löst den Niederschlag auf dem Filter mit 5—10 ml Salpetersäure (1 : 1), wäscht mit warmen Wasser nach und dampft Lösung und Waschwässer unter Zugabe von 2 ml Schwefelsäure (1:1) bis zum Rauchen ein. In einem Schütteltrichter verdünnt man den Rückstand mit 20 ml Wasser, versetzt mit 3 ml 0,1%iger Na-Diäthyldithiocarbaminatlösung, mischt und schüttelt 30 sec kräftig mit 5 ml Benzol. Die Benzolschicht wird dann wie angegeben photometriert. Der Tellurgehalt wird einer mit Hilfe von reinem Tellur erstellten Eichkurve entnommen. — Einige Ergebnisse der Untersuchung von *Roheisen* und *Aluminium* zeigen, daß die Werte bei Anwesenheit von 40—80 μg Te auf etwa 2 μg reproduzierbar sind. Für die Durchführung der Analyse werden etwa 2 Std benötigt.

H. Kurtenacker

Uran. G. S. Deshmukh und M. K. Joshi[1] reduzieren zur Uranbestimmung mit Zink und Schwefelsäure, filtrieren das überschüssige Zink ab und leiten 5 min einen Luftstrom durch die Lösung, um reines Uran(IV) zu erhalten. Zur Rückoxydation verwenden die Verff. die Einwirkung von *Jod in alkalischer Lösung.* Der Jodüberschuß wird mit Thiosulfatlösung oder Arsenitlösung zurücktitriert. Die Übereinstimmung der erhaltenen Werte mit denen, die nach der Oxinatmethode erhalten werden, ist gut. — *Ausführung.* Man fügt zur Uran(IV)-lösung einen Überschuß einer eingestellten Jodlösung und so viel 3 n Natronlauge, daß eine gelbe Fällung entsteht. Nach 20 min säuert man an, und titriert mit Thiosulfatlösung und Stärke als Indicator zurück. Will man mit Arsenit titrieren, so neutralisiert man mit Schwefelsäure, bringt mit Boraxpufferlösung[2] auf p_H 8—10 und titriert mit Stärke als Indicator. 1 ml 0,1 n Thiosulfat- bzw. Arsenitlösung entsprechen 0,01191 g Uran.

K. Brodersen

Eine sehr genaue *coulometrische Titration von Uran(IV)* mit elektrolytisch an einer Quecksilberkathode erzeugtem Titan(III) und mit potentiometrischer Endpunktsanzeige haben J. J. Lingane und R. T. Iwamoto[3] beschrieben. In Abänderung der Methode von P. Arthur und J. F. Donahue[4] werden 75 ml Lösung in der in Abb. 1 (S. 364) wiedergegebenen Zelle zwischen der Quecksilberbodenanode (8 cm^2) und der durch Diaphragma getrennten Cadmiumanode (in 1 m Cadmiumchloridlösung) mit konstantem Strom elektrolysiert[5]. Die Hilfskette besteht aus der Platinindicatorelektrode, die gegen eine gesätt. Kalomelelektrode

---

[1] Bull. chem. Soc. Japan **28**, 449—450 (1955). Hindu Univ. Banaras (Indien).

[2] Chapin, R. M.: J. Amer. chem. Soc. **41**, 351 (1919).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 465—472 (1955). Harvard Univ., Cambridge, Mass. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 1612 (1952), diese Z. **140**, 281 (1953).

[5] Lingane, J. J.: Analyt. Chemistry **26**, 622, 1021 (1954), vgl. auch diese Z. **145**, 278 (1955).

geschaltet wird. Die Leitsalzlösung soll 0,08 m an Titan (als Titantetrachlorid) sein und 0,2—1,0 m an Citrat. Der p_H-Wert soll auf 1 eingestellt sein. Die in 25 ml Wasser gelöste Uranylacetatdihydratprobe wird mit 50 ml der Leitsalzlösung versetzt, mit Stickstoff (auch während der Elektrolyse) durchperlt und auf 85° C erwärmt. Kurz vor Beginn der Elektrolyse wird erst das Quecksilber zugefügt. Es wird bis zu einer im Vorversuch festgelegten Potentialdifferenz der Hilfskette elektrolysiert. Vergleich mit Blindproben ist erforderlich. In 19 Titrationen von 28—112 mg Uran wird ein mittlerer Fehler von —0,02% erhalten, wobei der Zeitmeßfehler ausschlaggebend ist.

K. Cruse

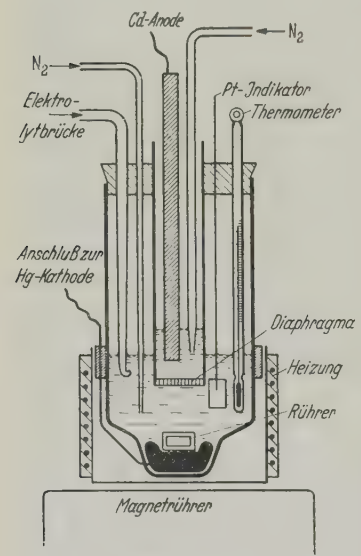


Abb. 1. Titrierzelle nach Lingane und Iwamoto

Gy. Almássy, Z. Nagy und J. Straub[1] beschreiben ein Verfahren zur *colorimetrischen Mikrobestimmung von Uran mittels Morin.* Morin gibt in ammoniakalischer Lösung mit Uranyl-Ionen eine rotbraune Farbreaktion, deren Intensität durch Ammoniumchlorid erhöht wird. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Bereich 50—400 μg U/25 ml Lösung erfüllt. Kleine Mengen von Fremd-Ionen (Fe, Al, Mo, Cu, Ti, Ca, Mg) usw. können mit Komplexon III maskiert werden. — *Ausführung.* In einem 25 ml-Meßkolben wird die 50 bis 400 μg Uran enthaltende Lösung mit 0,5 ml 1 n Salzsäure angesäuert und dann mit 2 ml 25%iger Ammoniumchloridlösung, 2 ml 1,5%iger Komplexon III-lösung und 0,6 ml einer 0,33%igen alkoholischen Morinlösung versetzt. Nach 5 min fügt man 1 ml konz. Ammoniak zu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Zur vollen Entwicklung der Farbe läßt man weitere 10 min stehen und mißt dann die Extinktion der Lösung im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 47 gegen eine uranfreie, doch sämtliche Reagentien enthaltende Lösung. Die Farbintensität ist mit der Temperatur ein wenig veränderlich, es genügt aber eine Messung bei gleicher Temperatur mit der Standardlösung, um Fehler auszuschalten. Falls die Menge der störenden Kationen größer ist als mit Komplexon gebunden werden könnte, wird Uran aus salpetersaurer Lösung mit Äther extrahiert und die Bestimmung nach Verdampfen des Äthers wie angegeben durchgeführt.

J. Plank

Die Extraktion von Uran(VI) mit Oxin und dessen Derivaten in Chloroform bei verschiedenen p_H-Werten haben Ch. L. Rulfs, A. K. De, J. Lakritz und P. J. Elving[2] studiert. Man erhält die besten Extraktionswerte für Oxin im p_H-Bereich von 5,8—8,0, für 5,7-Dichloro-8-Oxychinolin im p_H-Bereich von 5,4—7,2 und für 5,7-Dibromo-8-Oxychinolin im p_H-Bereich von 5,6 –7,3. Nach der Extraktion kann man zur *Uranbestimmung* bei 430 mμ bzw. 420 mμ colorimetrieren. Die Reproduzierbarkeit der Extraktionsergebnisse liegt bei $\pm$1%, die Genauigkeit der Colorimetrierungen bei $\pm$0,3%. — *Ausführung.* 10 ml der Uranylsalzlösung und 25 ml ungefähr 0,1 m Essigsäure-Acetatpufferlösung werden mit 20 ml einer

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **7**, 317—324 (1955). Univ. Debrecen.
[2] Analyt. Chemistry **27**, 1802—1804 (1955). Univ. Ann Arbor, Michigan (USA).

1%igen Lösung des entsprechenden Oxins in Chloroform 6—8 min lang geschüttelt. Man wiederholt die Extraktion zweimal mit 5 ml Chloroform, vereinigt die Extrakte, verdünnt diese mit Chloroform auf 100 ml und colorimetriert gegen eine gleichbehandelte, uranfreie Lösung. K. Brodersen

Spektrophotometrische Untersuchungen an Uranyloxinaten führten K. S. Venkateswarlu und Bh. S. V. Raghava Rao[1] im Anschluß an entsprechende Untersuchungen an den Thoriumoxinaten[2] durch. Die Versuche ergaben, daß in wäßrigen Lösungen ($p_H > 4{,}3$) ein wohldefinierter, orangerot gefärbter Komplex existiert, der 3 Mole Oxin auf ein Uranyl-Ion enthält. Unterhalb p_H 3,5 entsteht der Komplex nicht mehr. Das beim Erhitzen des 3-Oxinates auf 200° C entstehende olivgrüne 2-Oxinat ist in Wasser unlöslich, aber ebenso wie das 3-Oxinat in verschiedenen organischen Mitteln (Chloroform, Isobutanol, Aceton, n-Amylalkohol) löslich. Vergleichende Untersuchungen der organischen Lösungen der beiden Oxinate bestätigen, daß es sich um 2 verschiedene Stoffe mit unterschiedlichen Strukturen handelt. Das 3-Oxinat ist demnach nicht, wie ursprünglich vermutet wurde, eine Molekülverbindung des 2-Komplexes mit Oxin. H. Kurtenacker

Halogene. *Bei argentometrischen Titrationen* kann man nach J. P. Mehlig[3] *Kaliumrhodizonat als Indicator* nicht nur bei Titrationen von Chloridlösungen mit Silbernitratlösung[4], sondern auch bei Titrationen von Lösungen von *Bromiden, Jodiden und Cyaniden* sowie *Rhodaniden* mit Silbernitratlösung verwenden. Die umgekehrten Titrationen (Rücktitrationen) sind schlecht möglich. Die Genauigkeiten bei Titrationen mit Silbernitratlösung liegen bei $\pm 0{,}1\%$. Man erhält eine Farbänderung von Gelb nach Purpur, die besser erkannt werden kann als die Farbänderungen bei Titrationen mit Chromat oder Eisen(III) als Indicatoren. — *Ausführung.* Man verdünnt die Untersuchungslösung auf 250 ml. Der Gehalt an zu bestimmendem Halogenid soll dann etwa 0,1 n sein. Als Indicator fügt man 5—10 Tropfen einer 0,2%igen wäßrigen Kaliumrhodizonatlösung zu und titriert mit 0,1 n Silbernitratlösung bis zur Farbänderung von *Gelb nach Violett.*

K. Brodersen

Zur Abtrennung des Fluor-Ions von störenden Ionen empfehlen W. Funasaka, M. Kawane, T. Kojima und Y. Matsuda[5] die Anwendung eines stark basischen Anionenaustauschers in der OH-Form. Fluor-Ion wird dann mit 0,1 n NaOH-Lösung in Lösung gebracht, während die störenden Ionen im Austauscher gebunden bleiben. H. Pluskal

Über die Bestimmung von Chlorid, Bromid, Jodid und Sulfid in kleinsten Mengen berichtet W. J. Kirsten[6]. Verf. gibt zu jeweils 5, 10 und 20 μl der Testlösungen (0,005 n NaCl, 0,006 n KBr, 0,007 n KJ oder 0,008 n Na_2S) und 5 ml Äthylacetat-Phosphorsäure (auf 150 ml Äthylacetat 2 ml H_3PO_4 [1,70]), 2 ml gelbe Silber-Dithizon-Komplexlösung (10 mg in 100 ml $CHCl_3$), schüttelt kräftig und bringt mit

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 554—561 (1955). Andhra Univ., Waltair (Indien).

[2] Eswaranarayana, N., und Bh. S. V. Raghava Rao: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 339 (1954); vgl. diese Z. **147**, 122 (1955).

[3] Chemist-Analyst **44**, 87—89 (1955). State College, Corvallis, Oregon (USA).

[4] Ikeda, N.: J. chem. Soc. Japan, Pure chem. Sec. **70**, 329 (1949).

[5] Jap. Analyst. **4**, 514 -517 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. refer.) Univ. Kyoto (Japan).

[6] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 1086—1087. Univ. Uppsala (Schweden).

Äthylacetat auf 10 ml. Dabei wird eine entsprechende Menge Dithizon frei, das bei 598 mμ in 1 cm-Küvetten gegen Wasser photometriert wird (Beckman-Modell B). Überschüssiger Silberdithizonkomplex absorbiert hier nicht. Eichkurven sind angegeben. Die Sulfidbestimmung hat bisher nur qualitativen Wert. H. Specker

1—12 mg Chlor in 5 ml oder 0,1—5 mg Chlordioxyd in 1 ml einer verdünnten wäßrigen Lösung, die oxydierende Ionen enthalten kann, lassen sich nach Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff *spektralphotometrisch* durch Absorptionsmessung bei 327 mμ für Chlor bzw. 355 mμ für Chlordioxyd bestimmen, berichten M. I. Sherman und J. D. H. Strickland[1]. Die Methode ist nicht sehr empfindlich und kann z. B. die o-Tolidinmethode nicht ersetzen. Nebeneinander lassen sich Cl und ClO_2 mittels dieser Methode nicht bestimmen, weil die Absorptionsbanden zu breit sind. — *Ausführung der Chlorbestimmung.* In einem 30 ml-Scheidetrichter versetzt man genau 10 ml Tetrachlorkohlenstoff mit 5 ml 5 n Salzsäure und 5 ml der Untersuchungslösung. Nach 2 min langem Schütteln trennt man die untere Tetrachlorkohlenstoffschicht ab, bringt diese in eine Küvette (Quarz, 1 cm) und colorimetriert bei 327 mμ. Eine längere Belichtung der Zelle als 30 sec ist zu vermeiden. Die Bestimmung wird mit einer Blindprobe verglichen, die genau so, doch ohne Chlor durchgeführt wird. Der verwendete Tetrachlorkohlenstoff wird durch Schütteln mit 2—3 ml Chlorwasser von oxydierbarer Substanz befreit. Man leitet dann Stickstoff durch die Lösung, bis die Extinktion unter dem Wert 0,02 sinkt. — *Ausführung der Chlordioxydbestimmung.* Man verfährt wie oben, verwendet jedoch zur Bestimmung von bis zu 1,5 mg ClO_2 1 ml Probelösung, 5 ml 5 n Salzsäure und 15 ml Tetrachlorkohlenstoff. Für ClO_2-Mengen von 1,5—5 mg verfährt man wie bei kleineren Mengen, nimmt hier aber 50 ml Tetrachlorkohlenstoff. Die Colorimetrierung gegen eine leere Vergleichslösung wird hier bei 355 mμ in 1 cm-Quarzküvetten vorgenommen. Die Konzentrations-Absorptionskurve ist nicht streng linear.

K. Brodersen

L. Erdey und F. Szabadváry[2] berichten über *eine colorimetrische Jodbestimmung mit Variaminblau.* 4-Amino-4′-methoxydiphenylamin (in der Textilfärberei als Variaminblau B-Base bekannt) wird von oxydierenden Stoffen[3], darunter auch von Jod, blau gefärbt. Die Farbstärke ist in schwachsaurer Lösung, am besten bei p_H 3, der Konzentration des Jods proportional und es können so 0,5 bis 12 μg Jod/ml bestimmt werden. Bei diesem Säuregrad stört eine 4000fache Jodidmenge nicht. — *Ausführung.* In einem 50 ml-Meßkolben versetzt man die schwachsaure, 25—600 μg Jod enthaltende, höchstens 25 ml betragende Lösung mit einer Essigsäure-Acetatlösung von p_H 3 (92,5 ml 0,1 n Essigsäure + 7,5 ml 0,1 n Natriumacetatlösung), gibt 2 ml 1%ige Variaminblaulösung zu, füllt mit der Pufferlösung auf und vermischt. Nach 2, spätestens nach 10 min wird die Extinktion im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 57 gegen Wasser gemessen. Außer oxydierenden und reduzierenden Ionen stören Silber-, Zink-, Cadmium-, Blei-, Quecksilber-, Wismut-, Kupfer-, Borat-, Cyanid-, Oxalat- und Nitrit-Ionen. Bei Anwendung von technischem Variaminblau oder älteren Reagenslösungen muß deren Extinktion in einer Blindprobe bestimmt und von den Analysenergebnissen in Abzug gebracht werden.

J. Plank

---

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1778—1779 (1955). Brit. Columb. Res. Counc., Vancouver 8, B. C. (Canada).

[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **8**, 191—201 (1955). Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 341—345 [Ungarisch] (m. dtsch. Zus.fass.) Techn. Univ. (Budapest).

[3] Siehe Erdey, L., u. F. Szabadváry: Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 311 (1954); vgl. diese Z. **147**, 142 (1955).

Eisen. *Eine spektralphotometrische Eisenbestimmung mit Pyrogallol* schlagen M. Yana, H. Mochizuki, R. Kajiyama und T. Misaki[1] vor. Das Absorptionsmaximum des purpurgefärbten, wasserlöslichen Komplexes liegt bei 500 mμ. Die Verff. messen aber die Absorption bei 550 mμ, da bei dieser Wellenlänge die Extinktion über einen größeren p_H-Bereich (6,8—7,8) unverändert bleibt und Störungen durch andere Ionen (Ni, Cr, Ti, Nb, Mo) sich weniger auswirken. Die Probe wird mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen oder in Säure aufgelöst. Man versetzt mit Ammoniumoxalat, neutralisiert mit Ammoniak und stellt den p_H-Wert mit Natriumsulfit ein. Dann gibt man eine 5%ige wäßrige Pyrogallollösung hinzu (etwa 3 ml für 0,2 mg Fe) und photometriert bei 550 mμ. Das Beersche Gesetz ist zwischen 0,1 bis 1 mg Fe/100 ml erfüllt. H. Specker

Über potentiometrische Titrationen von Eisen- und Kupferlösungen mit Wolfram(V)-lösung berichten I. M. Issa und A. M. Daess[2] in Fortführung ihrer Arbeiten[3]. Bei 80° C kann man in 8—10 n salzsaurer Lösung Eisen(III) zu Eisen(II) und Kupfer(II) zu Kupfer(I) reduzieren. Die gleichen Reduktionen gelingen auch in 4 n salzsaurer Lösung, die noch 0,5 n an Phosphorsäure ist, sowie in 2 n Phosphorsäure allein (Cu muß als Chlorid vorliegen). Man muß unter Kohlendioxydatmosphäre arbeiten. Das Molverhältnis Fe : Cu kann von 1 : 4 bis 10 : 9 variieren. Noch 16 μg Cu oder Fe lassen sich mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1% allein und nebeneinander bestimmen. — *Herstellung der Wolfram(V)-lösung.* Man behandelt 0,002—0,007 n Natriumwolframat(VI)-lösungen in 10 n Salzsäure mit metallischem Zink in einer Zintl-Apparatur unter Kohlendioxydatmosphäre. K. Brodersen

Kobalt. Nach E. Lyons[4] ist *ß-Mercaptopropionsäure* ein ausgezeichnetes Reagens zur colorimetrischen Bestimmung von Kobalt. Es gibt damit in ammoniakalischer Lösung eine tiefgrüne Färbung, deren Intensität zwischen 2,5 und 20 ppm der Konzentration an Kobalt proportional ist. Durch Oxydation wird die Farbe bald dunkler. Die Erscheinung kann aber vermieden werden, wenn die Lösung vor der Zugabe von Ammoniak mit einer Spur Dithionit ($Na_2S_2O_4$) versetzt wird. Ag, Au^{III}, Bi, Ca, Cr^{III}, Cu^{II}, Hg^{II}, Mg, Mn^{II}, Pb^{II}, Pt^{IV}, Rh^{III}, Sn^{II}, Th, Ti^{III} und Zr^{IV} stören nicht. Die rote Färbung, die Nickel mit Mercaptopropionsäure gibt, und die zur Bestimmung des Nickels dienen kann, verschwindet durch überschüssiges Ammoniak (4—5 Tr. Ammoniak/Tr. Reagenslösung). Pd gibt eine gelbe Färbung mit dem Reagens. G. Denk

Die Kobaltbestimmungen mit Rhodanid und 1-Nitroso-2-naphthol lassen sich *empfindlicher* machen, wenn man im *Ultraviolett* eine spektralphotometrische Bestimmung durchführt, berichten R. Lundquist, G. E. Markle und D. F. Boltz[5]. Bei der *Bestimmung mit Rhodanid* gibt man 25 ml 33%ige Ammoniumrhodanidlösung zur Probelösung, bringt den p_H-Wert mit Perchlorsäure auf 3—5,3 und extrahiert mit Isoamylalkohol, der mit NH_4SCN gesättigt ist. Man colorimetriert den Extrakt bei 312 mμ. Wird die *1-Nitroso-2-naphtholmethode* verwendet, dann fällt man wie üblich aus citratgepufferter Lösung unter Sieden und extrahiert nach 2 Std mit Chloroform bei p_H 4—5,5. Man colorimetriert den Extrakt bei 317 mμ. — Die Bestimmung mit Rhodanid wird gestört durch sehr kleine Mengen Fe^{3+}, UO_2^{2+},

[1] Jap. Analyst **4**, 505—508 (1955) [Japanisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kawasaki Factory of Nippon Yakin Industries Co., Ltd. (Japan).

[2] Chemist-Analyst **44**, 98—91 (1955). Cairo Univ. Giza (Ägypten).

[3] Tourky, A. R., I. M. Issa and A. M. Amin: Anal. chim. Acta **10**, 168 (1954); vgl. diese Z. **147**, 53 (1955).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1813 (1955). Univ. Gainesville, Fla. (USA).

[5] Analyt. Chemistry **27**, 1731—1733 (1955). Wayne Univ., Detroit, Mich. (USA).

Cr^{3+}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, SnO_3^{2-}, Ti^{4+}, durch 10 mg/l von VO_3^-, Cu^{2+}, 25 mg/l von Pb^{2+}, 50 mg/l JO_3^-, 75 mg/l Mn^{2+} und 100 mg/l MoO_4^{2-}, Al^{3+}, Zn^{2+} und Tartrat. Die Bestimmung mit Nitrosonaphthol wird gestört durch sehr kleine Mengen Cu^{2+}, Fe^{2+}, über 150 mg/l Mn^{2+}, über 50 mg/l Ni^{2+}, über 50 mg/l Pb^{2+}, über 10 mg/l Sn^{2+}, über 5 mg/l Ti^{4+}, und mehr als 20 mg/l VO_4^{3-}. Eisen wird am besten durch Extraktion mit Äther aus salzsaurer Lösung entfernt. K. Brodersen

M. Maki[1] hat in neuen Versuchen[2] zur *elektrochromatographischen Trennung von 23 verschiedenen Kobaltkomplex-Ionen* auf Filterpapier beobachtet, daß die Valenz der Komplex-Ionen für deren Wanderweiten entscheidend ist, daß strukturelle Unterschiede dagegen eine völlig untergeordnete Rolle spielen. Die Papierelektrophorese wird daher auch zur Bestimmung der Valenz solcher Ionen empfohlen. K. Cruse

P. Kivalo[3] untersuchte die *Polarographie von Tris-äthylendiaminkobalt(III)-Ion in Abwesenheit eines Überschusses des Komplexbildners*. Die Reduktion ist irreversibel und erfolgt zuerst zum 2wertigen Komplex, der dann zu niedrigeren Aminen abgebaut wird. A. Kurtenacker

Platinmetalle. *Die Bestimmung von Rhodium durch die Reaktion mit Zinn(II)-chlorid sowie die gleichzeitige Bestimmung von Rhodium und Platin nebeneinander* beschreiben G. H. Ayres, B. L. Tuffly und J. S. Forrester[4]. Die rosa bis rote Farbe der mit $SnCl_2$ versetzten Rh^{III}-Lösung entwickelt sich bei Raumtemperatur sehr langsam (in etwa 12 Std), bei Siedehitze dagegen rasch (in 3—5 min). Die rote Lösung besitzt bei 475 mμ ein scharfes Absorptionsmaximum, das Beersche Gesetz ist im Bereich 4—20 μg Rh/ml erfüllt, die Gehalte der Lösung an HCl und $SnCl_2$ sind ohne Einfluß auf die Extinktion. Von Fremdmetallen wirken die anderen Platinmetalle störend (Ir am wenigsten), ferner stören gewisse gefärbte Metalle, die vor der Rh-Bestimmung entfernt werden müssen. Ohne wesentlich zu stören sind zulässig 450 μg/ml Ir, je 50 μg/ml Fe^{III}, Co^{II}, Cu^{II}, 75 μg/ml J, 200 μg/ml NO_3^-, 2500 μg/ml Ni, außerdem große Mengen Bromid und Sulfat. — *Ausführung. Bestimmung von Rhodium.* Die salzsaure Probelösung wird mit Perchlorsäure abgeraucht, hierbei werden störendes Chrom als Chromylchlorid und Osmium und Ruthenium als Tetraoxyde verflüchtigt, flüchtige Säuren ebenfalls entfernt. Anschließend extrahiert man das Gold aus salzsaurer Lösung mit Amylacetat, dann kann das Palladium durch Fällung mit Dimethylglyoxim oder durch Extraktion des Palladium-Phenylthioharnstoffkomplexes mit Amylacetat entfernt werden. Im letzten Falle wird Platin teilweise mitextrahiert. Nun raucht man die wäßrige Phase mit Salpetersäure-Perchlorsäure zur Zerstörung der organischen Substanz ein. Man versetzt mit 10 ml konz. Salzsäure, gibt 10 ml 1 m Zinn(II)-chloridlösung (die 2,5 m an HCl ist) zu, verdünnt auf 30 ml und kocht 10 min gelinde. Nach dem Abkühlen wird nochmals mit 10 ml Zinn(II)-chloridlösung versetzt, auf 100 ml verdünnt und dann bei 475 mμ in 10 mm-Küvette photometriert. — *Bestimmung von Rhodium und Platin nebeneinander.* Lösungen von Platin(IV)- und -(II)-chlorid reagieren ebenfalls mit Zinn(II)-chlorid unter Orange- bis Rotfärbung. Das Absorptionsmaximum dieser Lösungen liegt bei 403 mμ; die Rh-$SnCl_2$-Lösungen besitzen bei dieser Wellenlänge ein Absorptionsminimum. Die einzelnen Absorptionen verhalten sich

[1] Jap. Analyst 4, 512—514 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Japan Women's Univ. Tokyo.

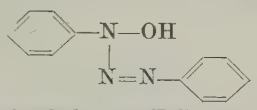
[2] Frühere Arbeiten M. Maki; vgl. diese Z. **149**, 127, 128 (1956); **150**, 207 (1956); **151**, 364 (1956).

[3] J. Amer. chem. Soc. **77**, 2678—2683 (1955). Univ. Urbana, Ill. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1742—1744 (1955). Univ. Austin, Tex. (USA).

additiv. Daher besteht die Möglichkeit durch Messungen bei 403 und 475 mμ Platin und Rhodium nebeneinander zu bestimmen und nach den bekannten Formeln für Zweistoffsysteme zu berechnen. Der Analysenfehler bei Lösungengemischen im Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10 zwischen Rhodium und Platin und auch umgekehrt lag bei Rhodium bei 1,1%, bei Platin bei 1,0%. H. Pohl

Zur gravimetrischen Palladiumbestimmung und zur Abtrennung von Platin empfehlen N. C. Sogani und S. C. Bhattacharya[1] die *Fällung mit 3-Hydroxyl-1,3-diphenyltriazin.*



Bei kleineren p_H-Werten als 3 erhält man Fällungen mit Cu^{2+}, Pd^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, VO_3^-, V^{3+}, Ti^{4+} und MoO_4^{--}. Durch Erhitzen in stärker saurer Lösung werden alle Komplexe mit Ausnahme des Cu- und des Pd-Komplexes zerstört. Gold(III), Silber und Osmium(IV) werden von dem Reagens zu den Metallen reduziert. Zinn(II) stört, weil es das Palladium zum Metall reduziert. Gegenüber der Palladiumbestimmung mit Dimethylglyoxim bietet die hier beschriebene Methode Vorteile in bezug auf die Filterierbarkeit des Niederschlages und die bessere Eignung zur Trennung von Platin. — *Ausführung.* Man verdünnt die 10—25 mg Palladium enthaltende Lösung auf 150 ml, gibt 1,5—3 ml einer 10%igen Seignettesalzlösung oder Natriumacetatlösung und etwa 2 ml Salzsäure zu, um einen p_H-Wert von 2—3 zu erreichen, versetzt mit 20—25% Überschuß einer 1%igen alkoholischen Reagenslösung, hält die grüne Suspension 40 min auf dem Wasserbad, bis die Fällung gelbbraun und grobkristallin geworden ist, filtriert durch einen G 3-Glasfiltertiegel, wäscht mit heißem Wasser, trocknet 45 min bei 120—125° C und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf Palladium ist 0,2009. — *Trennung von Platin.* Ist die vorhandene Platinmenge nur 2mal so groß wie die zu bestimmende Palladiummenge, dann verfährt man wie oben, hält aber nur 15—20 min auf dem Wasserbad. Bei Anwesenheit von bis zu 10fachem Platinüberschuß fällt man in der Kälte bei p_H 2,5, filtriert nach 5 min, wäscht 6mal mit kalter 1%iger Salzsäure und verfährt wie oben weiter. Man kann auch wie üblich fällen, den Niederschlag mit einem aschefreien Filter abfiltrieren, veraschen, den Rückstand in 4 ml konz. Schwefel- und 1 ml konz. Salpetersäure lösen, die Salpetersäure abrauchen, auf 200 ml verdünnen, mit Soda neutralisieren mit 5—7 ml 1 n Salzsäure auf p_H 2—3 bringen und wie oben weiter verfahren.

Nach R. F. Wilson und L. E. Wilson[2] eignet sich *1, 2, 3-Benztriazol zur gravimetrischen Palladium(II)-bestimmung.* Man fällt aus Acetatpufferlösung und kann 3—60 mg Palladium auf 0,1 mg genau bestimmen. 0,2—6 mg Palladium können durch Titration mit *amperometrischer Endpunktserkennung* auf ± 0,3% genau bestimmt werden, wenn die Palladiumkonzentration größer als 0,0002 m ist. Die Methoden eignen sich für Chloridlösungen, die keine anderen Platinmetalle enthalten. Ruthenium und Osmium stören nicht, wenn man Komplexon zusetzt. — *Gravimetrische Bestimmung.* Die 2—50 mg Palladium enthaltende Untersuchungslösung wird mit 10 ml einer sowohl an Natriumacetat als auch an Essigsäure 2 n Pufferlösung, 5—10 ml 4%iger Komplexon(III)-lösung und mit einem kleinen Überschuß einer 2,5%igen Reagenslösung in 50%iger Essigsäure versetzt. Man hält 10 min bei 60—90° C, filtriert nach dem Abkühlen durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mehrmals mit verdünnter Salzsäure (1 : 100), schließlich mit Wasser,

[1] Analyt. Chemistry **28**, 81—83 (1956). Nat. chem. Lab. of India, Poona (Indien).
[2] Analyt. Chemistry **28**, 93—96 (1956). Southern Univ., Houston, Texas (USA).

trocknet 1 Std bei 110° C und wägt als $Pd(C_6H_4NHN_2)_2Cl_2$. Der Umrechnungsfaktor für Palladium ist 0,2566. — *Amperometrische Bestimmung.* Die Lösung muß frei sein von Osmium(VIII), Ruthenium(III), Eisen(III), Gold(III) und Nickel(II). Dagegen sind ohne störenden Einfluß Chrom(III), Platin(IV), Platin(II), Rhodium(III), Iridium(IV), Kobalt(II), Aluminium(III), Calcium(II) und Magnesium(II). Man versetzt die Untersuchungslösung in einem 25 ml Meßkolben mit 5 ml 2 m Acetatpufferlösung und 1 ml 0,2%iger Gelatinelösung, füllt zur Marke auf, entnimmt 20 ml, leitet Stickstoff durch die Lösung und beginnt nach 15 min mit der Titration aus einer Mikrobürette. Man verwendet 0,02—0,06 m 1, 2, 3-Benztriazollösungen. Die Temperatur soll 25 ± 0,1° C betragen. Das Potential der tropfenden Quecksilberelektrode wird auf — 0,5 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode eingestellt. Nach jeder Zugabe wird unter Einleiten von Stickstoff 2 min bis zur Stromablesung gewartet.

Zur gravimetrischen Nickel- und Palladiumbestimmung eignet sich nach Untersuchungen von Ch. V. Banks und D. T. Hooker[1] die Fällung mit *4-Methyl-1,2-cyclohexandiondioxim* (4-Methylnioxim) bei p_H 3. Für die Bestimmung sehr kleiner Mengen der beiden Elemente empfehlen die Verff. die Fällung mit *4-Isopropyl-1,2-cyclohexandiondioxim* (4-Isopropylnioxim). Die Genauigkeiten der Bestimmungen liegen bei 1% und besser. 0,4 mg Ni bzw. 1 mg Pd können noch genau bestimmt werden. Bei der Ni-Bestimmung müssen Al^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Cr^{3+} und Fe^{3+} mit Tartrat, Co^{2+}, Cu^{2+} und Pd^{2+} mit Cyanid maskiert werden. Die meisten anderen Metalle stören nicht. Für die Pd-Bestimmung gilt ähnliches. — *Ausführung der Nickelbestimmung.* Man verdünnt die 5—50 mg Nickel enthaltende Untersuchungslösung auf 250 ml, fügt genügend Maskierungsreagens (s. o.) bei Anwesenheit der obengenannten Metall-Ionen zu, bringt mit Salzsäure auf etwa p_H 1, erhitzt auf 60° C, versetzt mit 20 ml einer 0,34%igen wäßrigen Lösung von „4-Methylnioxim" bzw. 100 ml einer 0,075%igen wäßrigen Lösung von „4-Isopropylnioxim" für je 10 mg vorhandenes Nickel, fügt tropfenweise Ammoniak bis zur Rotfärbung und dann tropfenweise 25 ml 20%ige Ammoniumacetatlösung zu, läßt 30 min bei 60° C stehen, filtriert durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit heißem Wasser, trocknet 2 Std bei 105° C und wägt. — *Ausführung der Palladiumbestimmung.* Man verfährt wie bei der Nickelbestimmung, fügt für je 10 mg Palladium 10 ml der 4-Methylnioxim- bzw. 50 ml der 4-Isopropylnioximlösung zu und verfährt wie oben weiter. — Die Umrechnungsfaktoren betragen:

4-Methylnioxim:	Ni = 0,1590	Pd = 0,2558
4-Isopropylnioxim:	Ni = 0,1380	Pd = 0,2255.

K. Brodersen

Über die colorimetrische Bestimmung von kleinen Mengen Iridium mit p-Nitrosodimethylanilin berichten A. D. Westland und F. E. Beamish[2]. Bei p_H 7,2—7,3 entsteht damit in wäßrig-alkoholischer Lösung eine kirschrote Färbung, deren Intensität mit einem photoelektrischen Colorimeter gemessen wird. Bei Gegenwart nichtflüchtiger Säuren oder Salze wird Iridium erst hydrolytisch unter Verwendung von Nickel als Sammler abgeschieden; die beiden Metalle können dann mit einem Kationenaustauscher voneinander getrennt werden. 1,5—10 ppm Ir können so, wenn keine anderen Platinmetalle anwesend sind, bestimmt werden. — *Ausführung.* Zur sauren Lösung des Iridiumsalzes gibt man 2 ml 2%ige NaCl-Lösung, bringt zur Trockne, nimmt mit 4 ml Königswasser auf und dampft wieder ein. Die Kristalle raucht man 3mal mit konz. Salzsäure ab, nimmt den Rückstand mit möglichst wenig Wasser auf und bringt die Lösung zu einer Mischung aus 2 ml Pufferlösung

[1] Analyt. Chemistry 28, 79—81 (1956). State College, Ames, Iowa (USA).
[2] Analyt. Chemistry 27, 1776—1778 (1955). Univ. Toronto, To. (Canada).

(10 g Na_2HPO_4 + 4,1 g KH_2PO_4 in 100 ml) und 2 ml Reagenslösung (s. u.). Man verdünnt auf 8 ml, hält die Lösung 40 min bei 70° C, kühlt mit fließendem Wasser und verdünnt mit 6 n Salzsäure auf 10 ml. Bei Gegenwart von nichtflüchtigen Säuren oder Salzen raucht man besser die Lösung mit Schwefelsäure auf weniger als 2 ml ab, verdünnt nach dem Abkühlen mit 10 ml Wasser und gibt 50 mg Ni als Nickelchloridlösung und 5 ml 10%ige Natriumbromatlösung hinzu. Dann neutralisiert man annähernd mit Natronlauge und stellt mit verdünnter $NaHCO_3$-Lösung bzw. verdünnter Salzsäure p_H 6,7—7,5 ein. Nach ½stündigem Kochen filtriert man im Filtertiegel ab, wäscht den Niederschlag mit einigen Millilitern 1%iger NH_4Cl-Lösung, löst ihn in 8 ml Königswasser und dampft auf 2 ml ein. Nach Zugabe von 2 ml konz. Salzsäure engt man wieder auf 2 ml ein. Den Tiegel laugt man 2mal mit schwach angesäuertem Wasser aus, gibt diese Lösung zur Hauptlösung und verdünnt schließlich auf 100 ml. Diese Lösung gibt man durch eine 10 cm lange Schicht eines Kationenaustauschers (z. B. Dowex 50) mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min, wäscht mit 50 ml Wasser, versetzt das Eluat mit 10 ml konz. Salzsäure und 2 ml 2%iger NaCl-Lösung, dampft zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit Königswasser auf und arbeitet weiter wie oben beschrieben. — *Reagenslösung.* 150 mg p-Nitrosodimetylanilin werden in 100 ml 95%igem Alkohol gelöst und filtriert; die Lösung ist etwa 1—2 Wochen haltbar. G. Denk

Zur spektralphotometrischen Iridiumbestimmung verwenden W. M. MacNevin und O. H. Kriege[1] den Iridium(IV)-Komplex der *Äthylendiamintetraessigsäure* (Komplexon). 5—60 mg Iridium je Liter lassen sich bei Vorliegen von 1 mg Iridium mit einer Genauigkeit von 2% neben 0,1 mg Palladium(II), 0,7 mg Platin(II), 0,2 mg Platin(IV), 0,07 mg Rhodium(III), 0,06 mg Osmium(IV) und 0,02 mg Ruthenium-(III) bestimmen. Man versetzt mit der hinreichenden Menge Komplexon III (2—3 m Mole auf 1 mMol Ir), bringt den p_H-Wert der Lösung mit Kalilauge auf 11,4—12,6, verdünnt auf eine Ir-Konzentration von 5—60 ppm, erhitzt 10 min auf dem Wasserbad und bestimmt die Absorption bei 313 mμ. Die Färbung ist bei Zimmertemperatur 12 Std lang stabil. Nitrat stört die Bestimmung. K. Brodersen

M. B. Bardin und Ju. S. Ljalikov[2] berichten über die *polarographische Bestimmung des Platins an festen Elektroden*, wobei 0,1 n $NaNO_3$-Lösung als Grundlösung, ein Pt-Draht (5 × 0,5 mm) als Kathode, ein Platinblech (150 mm^2) als Anode dienen. Um gut reproduzierbare Wellen zu erhalten, ist sorgfältiges Fernhalten von Sauerstoff eine dringende Notwendigkeit [eine luftdicht abgeschlossene Elektrolysierzelle; 45 min Hindurchleiten von durch glühendes Kupfer (500° C) gereinigtem Stickstoff]. Es erscheinen dann 2 Diffusionswellen bei 0,6—0,7 und 1,6—1,7 V, die zweite ist 4—6mal höher. Die Halbwellenpotentiale liegen bei 0,85 und 1,65 V. Die Neigungen der Geraden übertreffen bedeutend die theoretischen Werte: 0,062 und 0,083 (Hinweis auf irreversible Prozesse). Die Polarisation der Elektroden hat innerhalb gewisser Grenzen keinen Einfluß auf die Beschaffenheit der Welle und die Höhe des Diffusionsstromes. Die Wellen sind reproduzierbar; bei direktem und rückwertigem Gang fallen die Kurven fast zusammen. Es besteht Proportionalität zwischen Konzentration und Wellenhöhe bei beiden Wellen, so daß eine quantitative Bestimmung des Platins im Konzentrationsbereich 10^{-4} g/ml möglich ist. Die Temperaturkoeffizienten betragen 6% für die erste, 2% für die zweite Welle je Grad. — Amperometrische Titrationsversuche mißlangen wohl infolge zu hoher Löslichkeit des K_2PtCl_6. A. v. Wilpert

[1] Analyt. Chemistry **28**, 16—18 (1956). State Univ., Columbus, Ohio (USA).

[2] Ž. anal. Chim. **10**, 305—309 (1955) [Russisch]. Univ. Kischenev.

Über die colorimetrische Platinbestimmung mit Zinn(II)-chlorid haben O. I. Milner und G. F. Shipman[1] neue Versuche ausgeführt. Sie stellten fest, daß die Methode nach E. B. Sandell[2], bei der in 0,3 n Salzsäurelösung mit $SnCl_2$ bei 350 mμ gemessen wird, stark von der Säurekonzentration, von der Zeit und vom Gehalt des Zinn(II)-chlorids an Zinn(IV)-chlorid abhängige Werte liefert. Viel günstiger liegen die Verhältnisse bei der Methode von G. H. Ayres und A. S. Meyer[3], bei der in 2 n Salzsäure gearbeitet wird. Der entstehende Komplex hat nach A. S. Meyer und G. H. Ayres[4] die Zusammensetzung $[PtSn_4Cl_4]^{4+}$. Das Absorptionsmaximum liegt bei 405 mμ. Die Normalität der Säure kann zwischen 1,5 und 2,5 schwanken ohne die Meßwerte zu beeinflussen. Die Färbung ist bis zu 3 Tagen konstant. Als ausreichende Reagensmenge wurden 5 ml 20%ige $SnCl_2$-Lösung je 100 ml Probe ermittelt. Eine Zugabe von 10 ml 1%iger $SnCl_4$-Lösung zeigt hier überhaupt keine Wirkung. Für die Konzentrationen von 2—20 μg Pt/ml ist das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Neben Gold und anderen Platinmetallen stört auch Rhodium in 2 n Salzsäure etwas. Wenn man aber eine Wartezeit von 3 Std vor der Messung einschiebt, verblaßt die Rhodiumfärbung und kann dann vernachlässigt werden. H. Pohl

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Über die Reinheitsbestimmung von Alkohol durch spektrophotometrische Messungen berichten S. Shichiji und M. Hayashi[5]. Es wurden zwei Methoden ausgearbeitet. Bei der ersten wurde die Durchlässigkeit der Alkoholproben direkt im nahen UV gegen Wasser gemessen. Eine reine Alkoholprobe zeigte bei 255 mμ 0%, bei 210 mμ etwa 36% Durchlässigkeit. Die Durchlässigkeitskurven der verunreinigten Proben lagen je nach der anwesenden Menge der Verunreinigungen stets über der des reinen Alkohols und zeigten gute Übereinstimmung mit dem sonst gebräuchlichen Geschmackstest. Bei der zweiten Methode erfolgte die Messung in dem gleichen Wellenlängenbereich gegen einen besonders reinen Alkohol als Kompensationslösung. Es zeigte sich, daß die Differenzen zwischen den verschiedenen untersuchten unreinen Proben noch größer waren, so daß sie zur Unterscheidung von Verunreinigungen in Alkoholen noch besser geeignet ist. H. Pohl

Die Farbreaktion tertiärer Amine mit Citronensäure benutzt S. Ohkuma[6] zum qualitativen Nachweis der Amine. Lösungen von Citronensäure, Aconitsäure und Malonsäure geben mit tertiären Aminen beim Erhitzen rote, violette bzw. blaue Färbungen. Verff. verwenden eine sehr kleine Menge des Amins, das durch Eindampfen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung erhalten wird, oder einen Tropfen einer alkoholischen Lösung, versetzen diesen mit 0,5 ml einer 2%igen Lösung von

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1476—1478 (1955). Socony Mobil Oil Co., Inc., Paulsboro, N. J. (USA).

[2] Colorimetric Determination of Traces Metals, S. 494. Intersience Publishers, New York 1950.

[3] Analyt. Chemistry **23**, 299 (1951); vgl. diese Z. **135**, 448 (1952).

[4] J. Amer. chem. Soc. **77**, 2672 (1955).

[5] J. Agric. chem. Soc. Japan **29**, 626—631 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. ref.) Agency Industr. Sci, Technol, Chiba (Japan).

[6] J. pharmac. Soc. Japan **75**, 1124—1128 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Nation. Hygienic Labor. Tokyo (Japan).

Citronensäure in Essigsäureanhydrid und erwärmen auf dem Wasserbad. Die Reaktion wird von aliphatischen, alicyclischen, aromatisch-alicyclischen und aromatischen tertiären Aminen gegeben. Alkali-und Erdalkalisalze organischer und anorganischer Säuren stören, andere Salze stören nicht. Wegen der Empfindlichkeit der Reaktion muß eine Blindprobe durchgeführt werden. H. Pluskal

Zur Reinheitsprüfung und Identifizierung der phosphororganischen Säuren ist nach T. Weil[1] die papierchromatographische Trennung am besten geeignet. Untersucht wurden Phosphin-(R_2POOH)-, Phosphon-($R \cdot PO[OH]_2$)- und Phosphinig-($R \cdot P[OH]_2$)-säuren. Mit Hilfe von Durchlaufchromatogrammen lassen sich auch Isomerengemische trennen. — *Ausführung.* Es wird auf Whatman Nr. 1-Papier (28 × 30 cm) aufsteigend mit Collidin-Wasser etwa 40 Std oder mit Butanol-2n-Ammoniak etwa 16 Std chromatographiert, dann im ersten Fall 1 Std bei 40° C und 1 Std bei 110° C, im zweiten Fall 1 Std bei 40° C getrocknet. Das Entwickeln erfolgt entweder mit 0,1%iger Lösung von Phenolrot in Alkohol (mit wenig 2n NaOH auf violett eingestellt) oder mit gesättigter alkoholischer Lösung von $AgNO_3$ und nachfolgendem Belichten an der Sonne. Im ersten Fall entstehen gelbe Flecken auf violettem Grund (können nach dem Verschwinden wieder mit NH_3-Gas sichtbar gemacht werden), im zweiten weiße auf braunem Grund. — Es werden je 50 μg Substanz, in Alkohol gelöst, aufgetragen. 20 μg der Stoffe sind noch nachweisbar. Zur Trennung von o- und p-Tolylphosphinigsäure wird die absteigende Technik angewandt (Butanol-2 n NH_3-lösung, 24 Std). Das p-Isomere wandert schneller. Im Original sind die R_f-Werte von 15 phosphororganischen Verbindungen in einer Tabelle zusammengestellt. W. Dewald

Eine spektralphotometrische Untersuchung der Reaktion des Formaldehyds mit Leukomethylenblau haben S. N. Bhattacharya und A. Ghose[2] vorgenommen. Die durch Reduktion von Methylenblau erhaltene Leukobase wird von Luftsauerstoff mehr oder weniger rasch, je nach der Art des Reduktionsmittels, wieder zum Farbstoff oxydiert. Nach Reduktion mit Natriumthiosulfat in salzsaurer Lösung bleibt sie bis zu 12 Std stabil. Die Stabilisatorwirkung wird der —S-SO_3H-Gruppe zugeschrieben. Formaldehyd, der normalerweise Methylenblau reduziert, vermag in Gegenwart von Luftsauerstoff die stabilisierende Wirkung unter Bildung einer blauen Färbung ganz oder teilweise aufzuheben. Verff. zeigten an Hand der mit einem Beckman-Spektralphotometer gemessenen Absorptionsspektren, daß dabei wieder Methylenblau entsteht; und zwar fanden sie um so höhere Extinktionen, je geringer der Thiosulfat-Überschuß war, während die Reaktionszeiten bis zum Erreichen der maximalen Extinktion abnahmen. Darüber hinaus fanden sie, daß die Reaktion sensibilisiert, d. h., daß die maximale Extinktion erhöht werden kann durch Zusätze von Äthanol, Aceton, Diäthylketon oder Methyläthylketon. Methanol ist ohne Einfluß, während Aceton die Extinktion um etwa 10% erhöht. Die Wirkung dieses Sensibilisators ist bei kleinen Zusätzen konzentrationsabhängig, erreicht aber schon bei etwa 2,5 Vol-% einen Grenzwert. Die Reaktionszeiten werden durch die Zusätze auf das Doppelte bis Dreifache verlängert. Die Deutung aller dieser Vorgänge steht noch aus. H. Specker

Chromatographie von Fettsäuren an Holzkohle. J. Cason und G. A. Gillies[3] nahmen die Adsorptionsisothermen an Darco G 60-Holzkohle mit 95% Äthanol als Lösungsmittel für eine Serie von gesättigten, ungesättigten und verzweigten Fettsäuren auf. Die Anwendung dieser Isothermen für die Beurteilung der Trennbarkeit

[1] Helv. chim. Acta **38**, 1274—1276 (1955). Inst. of Technol. Haifa (Israel) u. Univ. Basel (Schweiz).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 562—566 (1954). Bose Inst., Calcutta (Indien).

[3] J. org. Chemistry **20**, 419—427 (1955). Univ. of California.

durch Chromatographie wird diskutiert. Gewisse Anwendungen wurden aufgezeigt und ein *Trennungsverfahren für Palmitin- und Stearinsäure* beschrieben. Die Einzelheiten mögen im Original eingesehen werden. A. KURTENACKER

Trennung von gesättigten geradkettigen Fettsäuren. O. PERILÄ[1] hat die papierelektrophoretische Trennung geradkettiger gesättigter Fettsäuren nach A. J. G. BARNETT und D. K. SMITH[2] verbessert. Wird nicht in 3 n Ammoniaklösung, sondern in mit Borsäure auf p_H 9,0 gepufferter wäßriger Natronlauge elektrolysiert, so betragen die Wanderweiten in mm/Std für Essigsäure bis hinauf zur Pelargonsäure: 31, 27, 25, 23, 21,5, 20, 19 und 18. Auch noch längerkettige Säuren, bis hinauf zur Palmitinsäure werden noch getrennt, wenn bei 90° C elektrolysiert wird und wenn der Streifen mit 0,2 n Natronlauge in Glycerin getränkt ist. Die niederen Säuren lassen sich dann nur schlecht identifizieren (mit Rhodamin B), sofern nicht in CO_2-freier Atmosphäre gearbeitet wird. Zur Identifizierung wird zunächst mit 2%iger Kupferacetatlösung besprüht, nach 10 min wird das Glycerin mit Wasser ausgewaschen, es wird getrocknet und dann schließlich mit 0,5%iger Rhodaminlösung in Wasser oder in 0,05 n Salzsäure besprüht. Man betrachtet nach dem Trocknen im ultravioletten Licht. Bei 20 V/cm werden für höhere Fettsäuren als Beweglichkeiten in mm/Std angegeben: Für C_6 7,7, für C_7 6,6, für C_8 5,8, für C_9 5,3, für C_{10} 4,9, für C_{11} 4,6, für C_{12} 4,4, für C_{14} 4,1 und für C_{16} 3,6. K. CRUSE

Die titrimetrische Bestimmung des Anhydridgehaltes von Carbonsäuren kann nach J. B. JOHNSON und G. L. FUNK[3] durch dessen *Umsetzung in nichtwäßriger Lösung mit Morpholin* erfolgen. Die entstehenden Reaktionsprodukte (Säure und Amid) reagieren in methanolischer Lösung gegen den Mischindicator neutral; nur der Morpholinüberschuß reagiert alkalisch und wird durch Titration mit methanolischer Salzsäure erfaßt. — *Reagentien. 0,5 n methanolische Salzsäure*: 84 ml 6 n Salzsäure werden mit Methanol auf 1000 ml aufgefüllt. Die Einstellung muß täglich gegen 0,5 n Natronlauge mit Phenolphthalein als Indicator erfolgen. *0,5 n methanolische Morpholinlösung (ML)*: 44 ml frisch destilliertes Morpholin löst man in Methanol zu 1000 ml. Das Standgefäß ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der eine 50 ml-Pipette und ein Glasröhrchen zum Einblasen von Luft trägt. Die Pipette wird mittels Druckluft gefüllt. *Methylgelb-Methylenblauindicator (M-M)*: 1,0 g Methylgelb und 0,1 g Methylenblau löst man in 125 ml Methanol. — *Ausführung.* In zwei 250 ml-Stopfenflaschen füllt man genau je 50 ml ML. Eine der Flaschen wird mit soviel Analysenmaterial beschickt, daß deren Gehalt an Säureanhydrid nicht mehr als 20 mÄqu. beträgt. Nach 5 min (bei 2-Äthylhexylsäure 30 min) langem Stehen bei Raumtemperatur unter öfterem Umschwenken gibt man beiden Lösungen je 4—5 Tropfen M-M zu und titriert mit 0,5 n methanolischer Salzsäure bis zum Farbumschlag von Grün in Bernsteinfarben. Die Differenz beider Titrationen ergibt den Gehalt der vorgelegten Säure an Anhydrid. K. SÖLLNER

Die Papierchromatographie ungesättigter Fettsäureester vermittels ihrer *Quecksilber(II)-acetat-Additionsverbindungen* entwickelten Y. INOUYE, M. NODA und O. HIRAYAMA[4]. Die Substanzflecken lassen sich durch die hochempfindliche bekannte Farbreaktion sichtbar machen, die das Quecksilber mit Diphenylcarbazon liefert. — *Arbeitsweise.* Man erhitzt den Methylester der ungesättigten Fettsäure mit

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **9**, 1231—1232 (1955). Institute of Technology, Helsinki (Finnland).

[2] Nature (London) **174**, 659 (1954); vgl. diese Z. **147**, 205 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1464—1465 (1955). Carbide a. Carbon Chemicals Co., South Charleston, W. Va. (USA).

[4] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 132—135 (1955). Univ. Kyoto (Japan).

einem 20%igen Überschuß an Quecksilber(II)-acetat in absolutem Methanol (1 bis 2 ml je 1 g Acetat) etwa 30 min auf 80° C, bis das Quecksilberacetat gelöst ist. Dann verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Äther oder Benzol und versetzt unter Schütteln mit viel Wasser. Die obere organische Schicht benutzt man unmittelbar zur Papierchromatographie. 2,5×60 oder 4×60 cm-Papierstreifen (Toyo Nr. 2) imprägniert man, indem man sie je nach dem zur Entwicklung benutzten Lösungsmittelgemisch entweder in Tetralin oder in Petroleumkohlenwasserstoff eintaucht[1] und den Überschuß durch leichtes Pressen zwischen trocknem Filterpapier entfernt. 0,5—3 μl der nach obigem erhaltenen Probelösung in Äther oder Benzol mit 10 bis 300 μg der Quecksilber(II)-additionsprodukte bringt man sofort auf die Startlinie und entwickelt absteigend bei 20° C. Ein Laufweg von 40 cm wird binnen 8—10 Std vom Lösungsmittelgemisch Methanol-Essigsäure-Tetralin (30:1:3) (MET) oder vom System Methanol-Essigsäure-Petroleumkohlenwasserstoffe (Kp. 140—170° C) (30:1:7) (MEP) erreicht, während das System Diäthylenglykol-Essigsäure-Tetralin (60:20:11) (DET) zum gleichen Weg 70 Std braucht. Nach beendeter Entwicklung trocknet man die Streifen über Nacht oder bei 80° C 30 min lang unter Lichtausschluß. Hierauf besprüht man mit 0,2%iger ‚alkoholischer Diphenylcarbazonlösung. Wenn mit dem letzten Gemisch entwickelt wird, müssen die Streifen mit Wasser gewaschen werden. Die Flecken werden purpurfarben oder bläulichpurpur gefärbt und intensiver, wenn mit 0,05 n alkoholischer Salpetersäure nachgesprüht wird. — Das Lösungsmittelgemisch MET ist zur allgemeinen Trennung der Methylester der ungesättigten Säuren, besonders der Monoäthensäuren am besten geeignet. MEP ist ein wirksames Gemisch zur Trennung der höheren Monoäthensäureester als Oleat, während DET für die Ester der Di- und Triäthensäureester geeignet ist. — Die *Prüfung natürlicher Fette*, wie *Olivenöl*, *Sojabohnenöl*, *Leinsamenöl* und *Kuhmilch* führt man durch, indem man 10 g solcher Produkte verseift, die Methylester herstellt und diese im Vakuum fraktioniert destilliert. Jede der Fraktionen mercuriert und chromatographiert man dann. So konnte, im Vergleich mit Chromatogrammen reiner Fettsäuren, im Olivenöl *Tetradecen-* und in Leinsamenöl *Hexadecensäure* erstmals nachgewiesen werden. — Im Hinblick auf eine spätere quantitative Auswertung der Chromatogramme bestimmten die Verff. außerdem die Absorptionsspektren der Diphenylcarbazonkomplexe der Quecksilber(II)-acetat-Additionsverbindungen. Die Maxima befinden sich für *Methyloleat*, *-linoleat*, *-linolenat*, *-elaidat* und *-ricinoleat* bei 560, 535, 582, 560 und 560 mμ. H. Freytag

Die chromatographische Trennung verschieden stark bromierter Fettsäureester (FSE) bearbeitete D. R. Howton[2]. Bei der Entwicklung eines Gemisches verschieden stark bromierter FSE aus einer Säule von Aluminiumoxyd oder Kieselsäure mit Petroläther werden die nicht oder nur wenig bromierten FSE bereits mit den ersten Fraktionen eluiert, während die Haftfestigkeit der FSE mit steigendem Bromgehalt am Trägermaterial zunimmt. Verf. zeigt, ohne genaue experimentelle Angaben zu machen, an Hand einiger Diagramme die Trennung künstlicher und natürlicher Gemische verschieden stark bromierter FSE (vorläufige Mitteilung). K. Söllner

Die chromatographische Trennung schwach polarer Substanzen, wie Harnstoff (H) und seiner Derivate gelingt nach N. Grubhofer und L. Schleith[3], wenn

[1] Kaufmann, H. P., u. W. H. Nitsch: Fette u. Seifen **56**, 154 (1954); Inouye, Y., and M. Noda: J. agric. chem. Soc. Japan **26**, 634 (1952); **27**, 50 (1953); Baker, R. G.: Biochemic. J. **54**, XXXIX (1953); Analyt. Chemistry **25**, 1179 (1953); Wegmann, R., P. F. Ceccaldi u. J. Biez: Fette u. Seifen **56**, 159 (1954); vgl. diese Z. **141**, 458 (1954); **143**, 236 (1954); **146**, 115, 116 (1955).

[2] Science (Lancaster, Pa.) **121**, 704—706 (1955). Univ. Los Angeles, Calif. (USA).

[3] Naturwissenschaften **42**, 580 (1955). Inst. f. Virusforsch. Heidelberg.

man die Substanzen nicht in wäßriger, sondern in organischer Lösung auf saure Ionenaustauscher aufbringt und mit dem organischen Lösungsmittel eluiert. Bei Verwendung einer 30 cm langen und 0,9 cm starken Säule von Dowex 50 X 8 (200—400 mesh) nach STEIN und MOORE gereinigt, gelang den Verff. die fast vollständige Trennung eines Gemisches von *Diphenyl-H*, *Phenyl-H*, *Thio-H*, *sym. Dimethyl-H*, *H und asym. Dimethyl-H* durch Eluierung mit Methanol-Wasser (97:3 V) bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,1 ml/min, die durch Aufbettung des Dowex auf eine 1 cm hohe Schicht Kieselgur erreicht wurde (Chromatogramm im Original). K. SÖLLNER

Zur amperometrischen Bestimmung freier und als Chelat gebundener Äthylendiamintetraessigsäure in Ca- und Mg-haltiger wäßriger Lösung verwenden W. S. WISE und N. O. SCHMIDT[1] die Titration mit Zink-Ionen (als Sulfat), dessen Chelat in 0,05 m Zn-Lösung an der Tropfelektrode nicht reduziert wird, so daß das Auftreten eines Zn-Überschusses sich durch einen Stromanstieg zu erkennen gibt. Die freie Säure wird in 25 ml 0,5m Essigsäure-Natriumacetatpufferlösung von p_H 4,6 titriert, nachdem die Lösung mit Stickstoff von Sauerstoff befreit ist (bei —1,3 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode). Ca- und Mg-Chelate werden unter diesen Bedingungen sofort zersetzt. Werden mindestens 2 ml Zn-Lösung verbraucht, dann ist der Endpunkt der Titration auf 1% genau feststellbar. Wird statt in Acetatpufferlösung in 0,1 n Kaliumhydroxydlösung bei — 1,7 V titriert, dann findet keine Zersetzung des Ca-Chelats statt, d. h., dann wird mit Zink-Ionen nur die freie Säure erfaßt. Der Mg-Komplex ist unter diesen Bedingungen allerdings unzureichend stabil. Bei Gegenwart von Mg wird daher in 20 ml Glycinpufferlösung titriert (0,5 m Glycin in 0,5 n Kalilauge, p_H 11,1), wobei zuverlässige Ergebnisse erhalten werden, wenn mit Blindproben verglichen wird. K. CRUSE

Eine coulometrische Methode zur Bestimmung von Trichloressigsäure neben Dichloressigsäure wird von T. MEITES und L. MEITES[2] angegeben. Das Trichloracetat-Ion wird in ammoniakalischer Lösung an der Quecksilberelektrode zu Dichloracetat reduziert[3], eine Reduktion die mit 100%iger Stromausbeute erfolgt, wenn bei —0,9 bis —1,0 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode elektrolysiert wird. Die Gegenwart selbst der 8fachen Menge Dichloracetat stört die Analyse nicht. — *Vorschrift.* 0,03—5 g der Probe werden in wenig Wasser gelöst und mit 40 ml Grundlösung versetzt, die etwa 2,5 m an Ammoniak, 1 m an Ammoniumchlorid und 2 m an Kaliumchlorid sein soll. In der von L. MEITES[4] angegebenen 2-Diaphragmenzelle wird dann mindestens 5 min lang mit Stickstoff durchperlt, schließlich das Quecksilber zugegeben (30 ml) und im laufenden Stickstoffstrom elektrolysiert. Bei 50 ausgeführten Analysen mit und ohne Zusatz von Dichloracetat wurden Fehler von höchstens 0,22% beobachtet. K. CRUSE

Die titrimetrische Bestimmung von Trichloracetat führen W. A. SCHNEIDER jr. und L. E. STREETER[5] durch Kochen mit Säure durch, deren Verbrauch, entsprechend der Gleichung $CCl_3COO^- + HO_3^- \xrightarrow[H_2O]{100^\circ} CHCl_3 + CO_2 + H_2O$ ein Maß für

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1469—1471 (1955). Imperial College of Tropical Agricult., Trinidad (Brit. West-Indien).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1531—1533 (1955). Yale Univ., New Haven, Conn. (USA).

[3] ELVING, P. J., and C. S. TANG: Analyt. Chemistry **23**, 341 (1951); vgl. diese Z. **135**, 46 (1952).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1116 (1955); vgl. diese Z. **150**, 217 (1956).

[5] Analyt. Chemistry **27**, 1774—1775 (1955). The Dow Chem. Co. Midland, Mich.

die Menge Trichloracetat darstellt. Zusatz etwa des gleichen Volumens an Dioxan beschleunigt die Reaktion und löst gleichzeitig das bei der Reaktion entstandene Chloroform. $NaHCO_3$ und Na_2HPO_4 (bis etwa 5%), $CCl_2HCOONa$ (bis 32%) und $CClH_2COONa$ (bis 9,5%) stören nicht. Der Fehler beträgt wenige Zehntel Prozente. — *Ausführung.* 25 g Trichloracetatprobe werden in 100 ml Wasser gelöst. Für die Analyse werden je 10 ml-Anteile davon gegen Methylrot (p_H 5,5—5,3) genau neutralisiert und nach Zugabe von 25,00 ml 1 n Schwefelsäure, 35 ml frisch destilliertem Dioxan und einigen Glasperlen mindestens 60 min unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Lösung wird dann gegen Methylrot bis zum Neutralpunkt mit 0,1 n NaOH-Lösung titriert, wobei man sich nicht durch die Beeinflussung des Indicators durch das verhältnismäßig basische Lösungsmittel täuschen lassen darf. Da auch frisch destilliertes Dioxan Säure enthalten kann, müssen für jede Untersuchungsreihe doppelte Blindproben durchgeführt werden. H. Pluskal

Eine enzymatische Bestimmungsmethode der L(+)-Milchsäure beschreiben G. Pfleiderer und K. Dose[1]. Mit Milchsäuredehydrase (MDH) wird die Milchsäure (MS) in Gegenwart des Coenzyms Diphosphopyridinnucleotid (DPN^+) in Brenztraubensäure (BTS) übergeführt; die Menge der gleichzeitig entstehenden hydrierten Form des Coenzyms (DPNH = Dihydrodiphosphopyridinnucleotid) kann auf Grund seiner spezifischen Absorption bei 340 mμ bestimmt werden. Das Gleichgewicht der Reaktion $MS + DPN^+ = BTS + DPNH + H^+$, das bei physiologischen p_H-Werten links liegt, wird für die MS-Bestimmung durch Arbeiten in Carbonat-Hydrogencarbonatpuffer von p_H 9,7 (wobei MDH noch nicht inaktiviert wird) und Anwendung eines großen DPN^+-Überschusses weit nach rechts verlegt. 3—35 μg Milchsäure sind nach dem Verfahren sehr spezifisch zu erfassen. — *Ausführung.* Zur Aufstellung der Eichkurve mischt man in der Quarzküvette des Beckman-Spektrophotometers 0,01—0,12 ml MS-Eichlösung ($6{,}7 \cdot 10^{-3}$ mM/ml), 0,20 ml DPN^+-Lösung ($1{,}68 \cdot 10^{-2}$ mM/ml, Einstellung mit Alkoholdehydrase nach E. Racker[2]), 3,19 3,08 ml Pufferlösung (je 1,5% Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ enthaltend) und bestimmt die Extinktion E_0 bei 340 mμ. Sodann gibt man 0,1 ml MDH-Lösung (etwa 150 μg Enzym/ml, aus Kaninchenmuskel gewonnen[3]) zu und mißt nach 5 min die Extinktion E_1. Die Eichkurve gibt die Abhängigkeit der Differenz $E_1—E_0$ von der MS-Konzentration. — *MS-Bestimmung im Blut.* 5 ml Vollblut werden mit 5 ml 6%iger $HClO_4$-Lösung enteiweißt. Man zentrifugiert, pipettiert 5 ml der überstehenden Flüssigkeit ab, neutralisiert sie mit 2 n KOH-Lösung, füllt auf 10 ml auf, zentrifugiert den Niederschlag von $KClO_4$ ab und verfährt weiter wie oben.

H. Carls

Für die spektrophotometrische Bestimmung von Brenztraubensäure nach der Salicylaldehydmethode von F. B. Straub[4] gibt S. Berntsson[5] eine neue Ausführungsvorschrift, nach welcher sich die zu messende Farbe in 2 Std voll entwickelt und dann mindestens eine weitere Stunde konstant bleibt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 456 mμ. Da das Reagens bei dieser Wellenlänge auch beträchtlich absorbiert, mißt man gegen einen Blindansatz. Von 0,0005—0,02 m Äqu. ist das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Bei 20° C wird die größte Farbtiefe erreicht. 15 ml 25%ige Natronlauge und 0,5 ml Reagens in 50 ml Lösung sind die optimalen

[1] Biochem. Z. **326**, 436—441 (1955). Univ. Frankfurt/M.

[2] J. biol. Chemistry **184**, 313 (1950).

[3] Beisenherz, G., H. J. Boltze, T. Bücher, R. Czock, K. H. Garbade, E. Meyer-Arendt und G. Pfleiderer: Z. Naturforsch. 8b, 555 (1953).

[4] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **244**, 117 (1936); vgl. diese Z. **121**, 298 (1941).

[5] Analyt. Chemistry **27**, 1659—1660 (1955). Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg (Schweden).

Arbeitsbedingungen. Der Analysenfehler wird mit 2% angegeben. Störend wirken u. a. Acetaldehyd, Aceton, Diacetyl, Lävulinsäure, Acetessigsäure sowie große Mengen Hydrogensulfit und Formaldehyd. Oxalessigsäure, Ketobuttersäure, α-Ketoglutarsäure stören nicht. – *Ausführung.* In einem 50 ml-Meßkolben gibt man zu einer Probe, die höchstens 0,01 m Äqu. Brenztraubensäure enthalten soll, 5 ml 25%ige Natronlauge, verdünnt auf etwa 35 ml. Nun setzt man 0,5 ml reinsten Salicylaldehyd zu und schüttelt einige Minuten, gibt 10 ml 25%ige Natronlauge nach und füllt dann mit Wasser bis zur Marke auf. 2 Std nach dem Reagenszusatz wird gegen einen Blindansatz bei 456 mμ gemessen. Der Gehalt wird einer Eichkurve entnommen. H. Pohl

Oxalsäure kann nach G. Gopala Rao und G. Aravamudan[1] durch photochemische Reduktion von Eisen(III) im Sonnenlicht und anschließende Titration der entstandenen Eisen(II)-Ionen mit Natriumvanadat (Diphenylbenzidin oder Diphenylaminosulfonat als Indicator) bestimmt werden, in Analogie zu der früher beschriebenen Analyse von Eisen(III)-Salzen[2]. Die Reaktion ist im Sonnenlicht in 15 min beendet, während sie im künstlichen Licht, 1000 Watt- oder Hg-Lampe, 3—6 Std dauert. Der Überschuß an Eisen soll mindestens 4 Fe : 1 $C_2H_2O_4$ betragen und die Lösung soll 0,2—0,8 m an Schwefelsäure sein. Die Methode hat den Vorteil, daß Ameisensäure nicht mit Fe^{III} reagiert, so daß die Bestimmung von Oxalsäure auch bei ihrer Gegenwart möglich ist, während die Titration mit Permanganat in diesem Falle zu hohe Werte liefert. G. Denk

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode für Oxalsäure gründen J. Bergerman und J. S. Elliot[3] auf die Messung der mit Indol entstehenden Rotfärbung, deren Absorptionsmaximum bei 525 mμ liegt. Das Beer-Lambertsche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 0,05—1,00 mg Oxalsäure je Milliliter erfüllt. Die Analysengenauigkeit beträgt etwa 2%. Essig-, Propion-, Wein-, Citronen-, Benzoe-, Harnsäure sowie Phosphate stören nicht; Chloride stören nur in hohen Konzentrationen. — *Ausführung.* Man löst die zu untersuchende Probe in einer gemessenen Menge 1 n Schwefelsäure und pipettiert einen 2 ml-Anteil, der 0,10—1,00 mg Oxalsäure/ml enthält, in ein Reagensglas. In weitere Reagensgläser kommen je 2 ml Standardlösungen mit 0,10—1,00 mg Oxalsäure/ml, in ein letztes Reagensglas gibt man als Leerprobe 2 ml 1 n Schwefelsäure. Zu allen Proben läßt man vorsichtig längs der Glaswand je 2 ml frisch bereitete Reagenslösung (100 mg Indol in 100 ml konz. Schwefelsäure) fließen, schüttelt nach 60 sec gründlich und mißt die Absorptionen bei 525 mμ gegen die Blindprobe. Nach vollständiger Entwicklung der Farbe kann man mit Wasser oder 1 n Schwefelsäure ohne Einbuße an Genauigkeit verdünnen. H. Freytag

Zum Nachweis von Oxamid, Guanidin und Guanidinderivaten in der Tüpfelanalyse benutzen F. Feigl und C. C. Neto[4] die Rotfärbung, welche Dicyan mit 8-Oxychinolin und Alkalicyanid gibt. Dicyan wird aus Oxamid bei gelinder Erwärmung mit Phosphorpentoxyd, aus Guanidinsalzen und Derivaten bei der Pyrolyse abgespalten. Zum Nachweis wird eine geringe Substanzprobe oder der Ein-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 415—418 (1955). Andhra Univ., Waltair (Indien).

[2] Rao, G. Gopala, u. V. M. Rao: Current Sci. **13**, 317 (1944); Proc. Nat. Inst. Sci., India **12**, 217 (1946).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1014—1015 (1955). Solano Lab. Berkeley u. Univ. San Francisco, Calif. (USA).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 969—978. Labor. Prod. Mineral, Minister. Agricult., Rio de Janeiro (Brasilien).

dampfrückstand eines Tropfens der salzsauren Lösung der Salze der Guanidinverbindungen (Chloride oder Sulfate) im Mikrogefäß, welches mit einem mit 10%igerätherischer 8-Oxychinolinlösung getränkten, an der Luft getrockneten und mit 25%iger wäßriger Kaliumcyanidlösung betüpfelten Rundfilter bedeckt ist, bis zur beginnenden Verkohlung in der Mikroflamme erhitzt. Die pyrolytische Dicyanabspaltung ist spezifisch für Guanidin (150 μg Guanidincarbonat), Glycocyamidin, Melamin, Aceto- sowie Benzoguanamin und Oxamid (in Gegenwart von Phosphorpentoxyd). Dicyan gibt hierbei einen roten oder rosa Ring auf dem Oxinpapier. — Verbindungen mit einer freien —NH—C(= NH)—NH_2-Gruppe sind auch durch bei der Pyrolyse abgespaltenen Ammoniak selektiv nachweisbar. Nach 10 min Trocknung im Glycerinbad von etwa 180° C wird das Mikrogefäß (mit der getrockneten Substanzprobe oder dem Eindampfrückstand der salzsauren Lösung) mit einer Filterscheibe, welche mit einem Tropfen Nessler-Reagens angefeuchtet ist, bedeckt und einige Minuten im Glycerinbad auf 250° C erhitzt. Ammoniak gibt die bekannte Braun- oder Gelbfärbung. Auf diese Weise waren 2 μg Guanidincarbonat bzw. Chlorid, 5 μg Nitroguanidinchlorid, 1 μg Dicyandiamidinsulfat, 5 μg Argininchlorid, 100 μg Streptomycinsulfat und 0,3 μg Dicyandiamid nachweisbar. Amine und Aminosäuren, außer Argininchlorid, spalten unter den Versuchsbedingungen kein Ammoniak ab. Harnstoff, Harnstoffderivate und Biuret stören den Nachweis, da sie bei 250° C Ammoniak entwickeln. H. Carls

Cerimetrische Bestimmung von Glycerin und Glykol. Nach Untersuchungen von N. N. Sharma und R. C. Mehrotra[1] werden beide Stoffe beim Erhitzen mit überschüssigem Cer(IV)-sulfat in etwa 2 n schwefelsaurer Lösung quantitativ zu Ameisensäure oxydiert. Erhitzt man dagegen mit Cer(IV)-sulfat in sehr stark schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart einer kleinen Chrom(III)-menge, die als Katalysator wirkt, so erfolgt quantitative Oxydation zu CO_2. (N. N. Sharma und R. C. Mehrotra[2] glaubten früher festgestellt zu haben, daß viele organische Säuren, darunter auch Ameisensäure, mit Cer(IV)-sulfat in stark schwefelsaurer Lösung vollständig zu CO_2 oxydiert würden. Wie die Verff. jetzt fanden, enthielt das früher verwendete Ce^{IV}-Präparat kleine Beimengungen von Chrom. Von reinem Ce^{IV}-Sulfat wird Ameisensäure nicht merklich angegriffen.) Die Oxydation von Glycerin vollzieht sich entgegen Literaturangaben nicht über Tartronsäure als Zwischenprodukt. — *Bestimmung von Glycerin und Glykol nebeneinander.* Je 2 ml der zu untersuchenden Lösung werden in 2 Kölbchen mit überschüssiger, etwa 2 n schwefelsaurer 0,13 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung versetzt und 30 min am Rückflußkühler gekocht. In der 1. Probe wird hierauf der Ce^{IV}-Überschuß wie früher[2] angegeben bestimmt. Zu der 2. Probe gibt man einen Tropfen 1%ige $Cr_2(SO_4)_3$-Lösung und etwa 7 ml konz. Schwefelsäure, setzt das Erhitzen unter Rückfluß fort und titriert anschließend wieder den Cer(IV)-überschuß zurück. Aus den Titrationsergebnissen können die Gehalte an Glycerin und Glykol berechnet werden. Die Analysengenauigkeit beträgt nach den mitgeteilten Zahlen etwa $\pm$ 1%. K. Brodersen

Papierelektrophorese von Polyalkoholen. D. Gross[3] hat über die papierelektrophoretische Trennung von Polyalkoholen mit einer früher beschriebenen

---

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 419—423 (1955). Univ. Allahabad und Lucknow (Indien).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 417 (1954); vgl. diese Z. **147**, 201 (1955).

[3] Nature (London) **176**, 362—363 (1955). Tate and Lyle Ltd., Ravensbourne, Keston, Kent (England).

Hochspannungselektrophorese[1] berichtet. Werden Mischungen von Polyalkoholen und Zuckern als Boratkomplexe in 0,05 m Natriumboratlösung vom p_H 9,2 auf Whatman-Papierstreifen Nr. 3 MM mit 40 V/cm und 3—4 Milliamp./cm bzw. 80 V/cm und 7—8 mA cm elektrolysiert, so gelingen folgende Trennungen: *Erythrit, Sorbit, Mannit und Dulcit* werden voneinander und von *Mannose, Sorbose, Fructose und Glucose* getrennt, je nach der Feldstärke in 1,5—3 Std. Auch die Zucker weisen verschiedene Wanderweiten auf. Nach der gleichen Methode lassen sich auch Glykole trennen. *Inosit und Glycerin* haben die gleichen Wanderweiten, auch *Adonit und Sorbit*. Hier führt die einfache Papierchromatographie mit einem Gemisch aus n-Propanol, Wasser und Äthylacetat (7:2:1) in 40 Std zum Ziel. Auch *Glycerinaldehyd und Dioxyaceton* werden so getrennt. Zur Kennzeichnung der Flecken wird mit 1%iger Lösung von Bleitetraacetat in Benzol besprüht. Man erhält weiße Flecken auf braunem Grund. K. Cruse

Zur Mikrobestimmung von Citronensäure hat B. McArdle[2] die Arbeitsweisen von H. Weil-Malherbe und A. D. Bone[3] sowie T. G. Taylor[4] insofern abgeändert, als er bei der Überführung in Pentabromaceton stärker konzentrierte Schwefelsäure benutzt und die 2%ige Natriumsulfidlösung durch eine Thioharnstoff-Borax-Natriumsulfidlösung ersetzt. Die Empfindlichkeit der Methode wird dadurch beträchtlich erhöht. Vor der Analyse müssen Eiweiß durch Fällung mit 10%iger Trichloressigsäure und Salicylsäure sowie gewisse andere aromatische Substanzen durch Bromierung und Extraktion mit Leichtbenzin (Kp 80—100° C) entfernt werden. — *Ausführung.* 5 ml Untersuchungslösung (mit 10—80 μg Citronensäure) werden mit 5 ml 33 n Schwefelsäure versetzt und gut vermischt. Nach 10 min fügt man 5 ml Bromid-Bromat-Vanadatlösung (19,836 g KBr + 5,44 g $KBrO_3$ + 12,00 g $NaVO_3$/Liter) hinzu und läßt 20 min bei 30° C stehen. Nach Zugabe von 3 ml frisch bereiteter $FeSO_4$-Lösung [22% (Gew./Vol.) $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in 1 n Schwefelsäure) läßt man wieder mindestens 5 min stehen und schüttelt anschließend 2—2,5 min mit 6,5 ml Leichtbenzin (Kp 80—100° C) aus. Nach möglichst vollständiger Entfernung der wäßrigen Schicht schüttelt man nochmals 15—30 sec mit 15 ml destilliertem Wasser, entfernt die wäßrige Schicht mit einer Pipette und den letzten Rest mit etwas wasserfreiem Na_2SO_4. 5 ml des Leichtbenzinextraktes werden nun mit 4 ml frisch bereiteter Thioharnstoff-Borax-Sulfidlösung vermischt und 1,5 min N_2, O_2 oder Luft durch die Mischung geleitet. Zur Herstellung der Reagenslösung löst man 4 g Thioharnstoff ohne zu erwärmen in 100 ml 2%iger Natriumboratlösung + 2 ml frisch bereiteter 10%iger $Na_2S \cdot 9\ H_2O$-Lösung. Die Natriumsulfidkristalle sollen vorher durch Abspülen von oberflächlich anhaftendem Thiosulfat befreit werden. Die Reagenslösung soll vor Gebrauch mindestens 30 min stehen. Die in der wäßrigen Schicht erzeugte Gelbfärbung des Pentabromacetonkomplexes, die 3 Std stabil ist, wird bei 435 mμ gemessen. Bei Anwesenheit von viel Glucose oder Acetessigsäure mißt man besser bei 500 mμ, weil diese Stoffe bei 500 mμ eine zu vernachlässigende Absorption besitzen. Zwischen 15 und 30° C besteht keine Temperaturabhängigkeit der Färbung. Die Eichkurve ist zwischen 5 und 800 μg Citronensäure linear, geht aber nicht immer durch den Nullpunkt. Der als Mittelwert für mehrere Bestimmungen angegebene Fehler beträgt meist 1—2%.

Hildegard Pluskal

---

[1] Nature (London) **172**, 908 (1953); **173**, 487 (1954); vgl. diese Z. **146**, 132 (1955); **152**, 382, (1956).

[2] Biochemic. J. **60**, 647—649 (1955). Guy's Hospital, London.

[3] Biochemic. J. **45**, 377 (1949); vgl. diese Z. **132**, 319 (1951).

[4] Biochemic. J. **54**, 48 (1953); vgl. diese Z. **146**, 122 (1955).

Ein polarometrisches Titrationsverfahren für Citrat und Tartrat wird von J. Zýka[1] beschrieben. — *Ausführung.* Man bringt 50 ml der zu untersuchenden Lösung auf p_H 6,5—7,5 und auf einen Äthanolgehalt von 50% und titriert mit 0,1 m Cadmiumacetat- oder Cadmiumsulfatlösung unter Kühlung auf 10—15° C. Kathode ist die tropfende Quecksilberelcktrode, Anode die gesätt. Kalomelelektrode. Es wird eine Spannung von —1,25 V (gegen die Kalomelelektrode) angelegt. Für Citrat ergibt sich ein Fehler von ± 3%, für Tartrat ein Fehler von ± 5%. Die Nebeneinanderbestimmung ist nicht möglich. Chloride und Nitrate stören. Das Verfahren kann zur Tartrat- bzw. Weinsäurebestimmung in Brausepulver, zur Citratbestimmung in der Lösung des sauren Natriumcitrats mit Glucose (Solutio Natrii citrici cum glykoso) und dergleichen dienen. A. Kurtenacker

Zur Trennung von Zuckergemischen durch zweidimensionale Papierchromatographierung empfehlen D. Hamerman, K. W. Bartz und A. Reife[2] folgendes *Verfahren.* Ein Whatman Nr. 1-Papier von 31 × 31 cm Größe wird in der rechten unteren Ecke mit der Lösung der Zucker (je etwa 40 μg) in Wasser versehen. Nach dem Trocknen formt man das Papier zu einem Zylinder und heftet die Kanten mit Zwirn zusammen. Die aufsteigende Chromatographierung führt man mit den Entwicklern a) 1-Butanol—Pyridin—Wasser (3 : 2 : 1,5), b) 1-Butanol—Äthanol—Wasser (40 : 11 : 19), c) 3-Methyl-1-butanol—Pyridin—Wasser (35 : 35 : 30) oder d) 2-Propanol—Wasser—Eisessig (70 : 10 : 20) 17 Std bei 23—24° C nach bekanntem Verfahren durch. Das Auflösungsvermögen der mobilen Phase nimmt in der Reihenfolge a—d ab. Nach dem Trocknen des Chromatogrammes entwickelt man das um 90° gedrehte Papier 15 Std mit wassergesättigtem Phenol (mit einem kleinen Zusatz an 8-Oxychinolin) in NH_3-Atmosphäre. Zur Sichtbarmachung von Fructose besprüht man das lufttrockene Papier mit einer schwach angesäuerten alkoholischen Lösung von aus Benzol umkristallisiertem Orcin und erhitzt auf 100° C. Die übrigen Zucker werden durch anschließende Behandlung mit einer β-Naphthylaminlösung und 3—5 min langes Erhitzen auf 140° C festgestellt. Nach diesem Verfahren unter Verwendung des Systems a gelang es den Verff., *Rhamnose, Fucose, Ribose, Xylose, Arabinose, Fructose, Mannose, Glucose und Galactose* glatt voneinander zu trennen. Zwei gleichzeitig anwesende Hexuronsäuren werden auch von den Zuckern aber nicht voneinander getrennt. K. Söllner

Die experimentellen Bedingungen für die quantitative Bestimmung von Methylpentosen (MP) und Ketohexosen (KH) nach der Anthronmethode studierten J. R. Helbert und K. D. Brown[3]. Dieses ursprünglich zur quantitativen Ermittelung von Glucose (Gl) entwickelte Verfahren ergab bei analoger Anwendung auf MP bzw. KH keine reproduzierbaren Werte. Als Ergebnis zahlreicher Reihenversuche, die unter Variierung der experimantellen Bedingungen durchgeführt wurden (Diagramme im Original) stellten die Verff. fest, daß, während die optimale Temperatur für die Bildung des Anthronfarbstoffes mit Gl 100° C ist, diese für MP 70° C, für KH 60° C beträgt. Da zudem die Stabilität der mit MP und KH aus Anthron entstandenen Farbstoffe wesentlich geringer ist als die durch Einwirkung von Aldosen gebildeten, muß die Messung der Extinktion innerhalb von 30 min nach Zusammenbringen der Reaktionslösungen erfolgen. Bei Einhaltung dieser Bedingungen werden genaue und übereinstimmende Werte erhalten.

K. Söllner

---

[1] Československ. Farmac. **4**, 230—231 (1955) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Analyt. Chemistry. **27**, 1524—1525 (1955). Fitzsimons Army Hosp., Denver, Colo. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1791—1796 (1955). Marquette Univ. School Medic., Milwaukee, Wisc. (USA).

Die Glucosebestimmung nach Hagedorn und Jensen in der Modifikation von B. v. Issekutz und J. v. Both[1] wurde von E. Paschke[2] überprüft. Bei Verwendung von mehrfach aus Alkohol umkristallisierter, sorgfältig getrockneter Glucose (Gl) mit F 145,5—146° C und der spezifischen Drehung 52,66° stellte er fest, daß bis zu Werten von 15 mg Gl in der Analysenprobe in jedem Falle je Mol Gl 5,75 Oxydationsäquivalente benötigt werden. Die Verbindung der in einem Koordinatensystem eingetragenen Analysenwerte ergibt eine Gerade, die durch den Schnittpunkt der Koordinaten verläuft. Hierdurch ist bewiesen, daß die von den früheren Bearbeitern angegebenen Blindwerte durch ungenügend gereinigte Chemikalien verursacht worden waren. Ebenso fand der Verf., daß die jodometrische Titration der Cyanoferrat(III)-lösung vor und nach 20 min langem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade die gleichen Werte ergibt. Auch die von v. Issekutz angegebene Konzentration der Soda von 70 g/l erwies sich als am brauchbarsten. K. Söllner

Zur Prüfung von Glucose auf beigemengte Saccharose empfehlen S. Vach und F. Horák[3] die *Papierchromatographie*, mit der noch die Anwesenheit von 1 Teil Saccharose neben 1000 Teilen Glucose sicher erkannt werden kann. Die R_f-Werte betragen 0,1 für Saccharose und 0,21 für Glucose. — *Ausführung.* Man löst 100 mg Probe in 10 ml Wasser, trägt 0,01 ml Lösung auf Whatman-Papier Nr. 4 auf und chromatographiert 4—5 Std lang absteigend mit Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5). Vergleichsproben von Glucose mit Zusätzen von bekannten Mengen Saccharose laufen parallel. Nach dem Trocknen werden die Streifen mit einer Lösung von Anilinoxalat (1 Teil äthanolischer 1,86%iger Anilinlösung + 1 Teil äthanolischer 0,2 m Oxalsäurelösung) besprüht und dem UV-Licht ausgesetzt, wobei sich die Flecken braun färben. A. Kurtenacker

Papierelektrophorese von Oligosacchariden. D. Gross[4] beschreibt die *Papierelektrophorese der aus Saccharose durch Hefe-Invertase synthetisierten Oligosaccharide* mit Hilfe des Hochspannungsverfahrens[5], bei welchem gegenüber dem üblichen Verfahren eine wesentlich verbesserte Trennwirkung erzielt wird. Es konnten verschiedene neue Stoffe festgestellt werden, deren Identifizierung allerdings zum Teil noch aussteht. Th. Breyhan

Die Trennung von Fluoranthen und Chrysen durch Molekulardestillation wird von A. Cantoni, J. Feldman und M. Orchin[6] beschrieben, wobei eine Modifikation der von K. C. D. Hickman[7] als „analytische Destillation" bezeichneten Methode angewandt wird. Hierbei wird die zu destillierende Substanz in einem als „Trägeröl" bezeichneten Lösungsmittel gelöst und der wiederholten Destillation unterworfen. Als Trägeröl dienen in diesem Falle vorzugsweise Polyglykole. — Sämtliche Fraktionen werden im Beckman-Spektrophotometer (Modell DU) untersucht. Proben von 1 g der Glykole, die eine geringe Menge der Kohlenwasserstoffe enthalten, werden mit benzolfreiem Äthanol verdünnt und jede Ablesung wird unter Berücksichtigung der Absorption der Glykole korrigiert. Liegt nur ein Kohlenwasserstoff

[1] Biochem. Z. **183**, 298 (1927); vgl. diese Z. **75**, 207 (1928).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 983—986. Techn. Hochsch. Hannover.

[3] Českoslov. Farmac. **4**, 310—311 (1955) [Tschechisch]. Pharmazie **11**, 215 (1956). Kreis-Kontrollab. der „Medika", Pilsen (ČSR).

[4] Nature (London) **173**, 487—489 (1954). Tate & Lyle, Ltd., Ravensbourne, Keston, Kent (England).

[5] Gross, D.: Nature (London) **172**, 908 (1953); vgl. diese Z. **146**, 132 (1955).

[6] Analyt. Chemistry **26**, 1374—1377 (1954) Bur. of Mines, Bruceton, Pa. (USA).

[7] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **29**, 968 (1937).

vor, so genügt eine Messung bei 360 mμ für Fluoranthen und bei 267,3 mμ für Chrysen. Während Fluoranthen, die Hauptkomponente, in guter Ausbeute und ziemlich rein erhalten wird, ist wiederholte Destillation nötig, um relativ sauberes Chrysen zu bekommen. TH. BREYHAN

Die Analyse gewisser alkylierter Phenolmischungen durch Bromierung führen W. L. SPLIETHOFF und H. HART[1] an *Phenol, p- und o-Kresol* und ihren *α-Phenyläthylderivaten* wie folgt durch: Einige Milliliter einer ungefähr 0,04 m Lösung der Phenolgemische in 60%igem wäßrigem Methanol werden mit dem berechneten Überschuß an 0,1 n Br^-/BrO_3^--Lösung versetzt und mit Wasser oder Methanol auf 40—50 ml aufgefüllt. Nach Zugabe von 5 ml konz. Salzsäure wird die Flasche schnell verschlossen und eine bestimmte Zeit umgeschwenkt (Stoppuhr!). Das überschüssige Brom wird dann durch 10 ml 10%ige KJ-Lösung gebunden und das frei gewordene Jod innerhalb von 30 sec mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. Kritisch sind der Br-Überschuß und die Bromierungszeit, die beide an bekannten Mischungen vorher bestimmt werden sollen. Der in den genannten Beispielen verwendete Br-Überschuß beträgt 6 ± 2%. Als günstigste Bromierungszeit wird für Phenol, p-Kresol und ihre Derivate 25—30 sec angegeben, für o-Kresol und seine Derivate nur 15 sec. Der Fehler beträgt selten mehr als 1%. Die Berechnung erfolgt z. B. für x Mole Phenol und y Mole α-Phenyläthylphenol nach den beiden Gleichungen $x + y =$ Summe der vorhandenen Mole an Phenolen, $6x + 4y =$ Äquivalente verbrauchtes Brom. HILDEGARD PLUSKAL

Die Analyse der C_7- und C_8-Homologen des Phenols durch Verteilungschromatographie und UV-Spektralphotometrie beschreibt R. M. PEARSON[2] in Anlehnung an ältere Arbeiten von R. J. ZAHNER und W. B. SWANN[3]. Die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten in verschiedenen Lösungsmittelpaaren zeigt, daß zur Abtrennung der Kresole vom Phenol die Kombination Cyclohexan-Wasser (500 mm-Silicagelsäule) ausreicht. Zur Auftrennung der Xylenole und Äthylphenole in spektroskopisch zu analysierende Gemische weniger Komponenten ist 30%iges wäßriges Methylcellosolve als stationäre Phase an Stelle von Wasser besser geeignet (900 mm-Säule). Allgemein lassen sich die o-Verbindungen gut von den Isomeren trennen; die p- und m-Verbindungen besitzen untereinander jedoch fast gleiche Verteilungskoeffizienten, so daß sie unter den Versuchsbedingungen nicht aufgetrennt werden. Der Verf. hält eine weitere Aufteilung für möglich (längere Säulen usw.), sie wurden jedoch nicht untersucht, da die anfallenden Gemische einwandfrei spektroskopisch analysiert werden können. — Die Verteilung mit dem Gemisch Cyclohexan/30%ig wäßriges Methylcellosolve liefert sechs Fraktionen: a) 2,6-Xylenol; b) 2-Äthylphenol + 2,3-, 2,4- und 2,5-Xylenol; c) 3- und 4-Äthylphenol + 3,5-Xylenol; d) 3,4-Xylenol + o-Kresol; e) p- und m-Kresol; f) Phenol. — Die Fraktionen werden UV-spektroskopisch nach den üblichen Methoden der Mehrkomponentenanalyse untersucht, Wellenlängen und Extinktionskoeffizienten sind zum Teil angegeben. Das Verfahren ist an über 1000 Proben geprüft worden. Die Genauigkeit (Phenol: ± 0,5%) ist — auch bei Vergleich der Messungen verschiedener Laboratorien — gut. Zur Analyse wird zunächst Silicagel zu gleichen Teilen mit der stationären Phase im Mörser verrieben, bis wieder trockene, pulverige Konsistenz erreicht wird. Das Pulver wird mit Cyclohexan in die Säule eingeschlämmt und zunächst mit einem Glasstab, dann durch Überdruck fest gepackt. Schließlich wird die Probe in

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1492—1494 (1955). State Univ., East Lansing, Mich.

[2] Analyst (London) **80**, 656—664 (1955). Imp. Chem. Ind., Ltd., Billingham Co., Durham (England).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1093 (1951); vgl. diese Z. **136**, 371 (1952).

Cyclohexan gelöst, aufgegeben und mit weiterem Cyclohexan verteilt. Es sollen etwa 2 mg jeder Komponente enthalten sein. Bei 1 atü beträgt der Durchfluß etwa 120 ml/Std. Es werden 5 ml-Fraktionen abgenommen und gegebenenfalls nach Verdünnung photometrisch analysiert. H. Specker

Bestimmung von 2,4-Dinitrophenol und Pikrinsäure nebeneinander. 2,4-Dinitrophenol soll bei der Bromierung nach der Methode von W. F. Koppeschaar[1] 2 Atome Brom aufnehmen, während Pikrinsäure nicht bromierbar sein soll. Wie L. D. Johnson, W. M. McNabb und E. C. Wagner[2] feststellten, ergeben sich aber bei der Bestimmung des Dinitrophenols leicht Überwerte und auch Pikrinsäure verbraucht beträchtliche Mengen Brom. Eine genaue Untersuchung an einer Reihe von *Nitrophenolen*, *Nitroanilinen* und anderen Nitroverbindungen ergab als Fehlerursache Reaktionen, bei welchen die Nitrogruppe durch Brom oder unterbromige Säure unter intermediärer Bildung von salpetriger Säure verdrängt wird. Die Überwerte werden besonders bei längeren Einwirkungszeiten und höheren Temperaturen beobachtet. Höherer Säuregrad setzt die Fehler herab, die Brommenge hat wenig Einfluß. Die Verff. empfehlen folgende Arbeitsweise für die *Analyse der Gemische von 2,4-Dinitrophenol und Pikrinsäure*, die gute Werte liefert: Nach Lösen der Substanz in einer gemessenen, leicht überschüssigen Menge 0,1 n Natronlauge fügt man einen kleinen Überschuß an eingestellter 0,1 n Salzsäure zu und beendet die Titration mit 0,1 n NaOH-Lösung gegen Phenolphthalein als Indicator. Der Gesamtlaugeverbrauch entspricht der Summe 2,4-Dinitrophenol + Pikrinsäure. Zur Bestimmung des 2,4-Dinitrophenols allein dient die Koppeschaar-Methode. In einem Jodierungskolben wird die Lösung (50 ml) mit 25 ml 0,1 n Koppeschaar-Lösung (50,0 g KBr + 2,8 g $KBrO_3$ im Liter) und, ohne zu schütteln, mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach 30 min Stehen bei 20—25° C versetzt man mit 5 ml 40%iger KJ-Lösung und titriert das durch den Bromüberschuß freigesetzte Jod mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung bei Gegenwart von 5 ml 1%iger Stärkelösung. Eine Blindprobe der Reagentien wird gleichzeitig durchgeführt. H. Pluskal

Eine schnelle colorimetrische Bestimmung von Benzidin führen R. G. Rice und E. J. Kohn[3] durch, indem sie mit $KMnO_4$ bei Anwesenheit von Salpetersäure oxydieren und die entstandene grünlichgelbe Farbe messen. Die Menge Permanganat muß genau eingehalten werden. Der Fehler der colorimetrischen Bestimmung beträgt ± 0,13 g/Liter, der Unterschied zwischen gravimetrischer und colorimetrischer Bestimmung entspricht ± 0,19 g/Liter bei Lösungen, die 19—25 g Benzidinchlorhydrat im Liter enthalten. — *Ausführung.* Eine etwa 4,6 mg Benzidindichlorid enthaltende Probe mit 3 ml/l konz. Salzsäure wird mit 900—950 ml Wasser und 4 Tropfen (0,11—0,16 ml) Salpetersäure (D 1,42) gut vermischt. Nach Zugabe von 1,00 ml 0,400%iger $KMnO_4$-Lösung füllt man auf genau 1 l auf und bestimmt die prozentuale Lichtabsorption unter Verwendung eines 410 bis 490 mμ-Filters nach genau 8 min. Die Färbung verändert sich mit der Zeit, ist aber zwischen 20 und 35° C temperaturunabhängig. 0,1—0,6% Salzsäure stört nicht. Zur Herstellung der Eichkurven werden Lösungen mit 19, 21, 23 und 25 g Benzidindichlorhydrat + 3 ml konz. Salzsäure/Liter verwendet, die gravimetrisch analysiert werden. Je 20 ml einer solchen Lösung werden mit 5 ml 6,4%iger Na_2SO_4-Lösung verrührt und nach 15—30 min Stehen im Eiswasserbad filtriert. Das Benzidinsulfat wird mit kaltem 80%igem Alkohol gewaschen, bei 75° C getrocknet und nach 0,5 Std gewogen, notfalls bis zur Gewichtskonstanz wiederholt gewaschen und getrocknet. Hildegard Pluskal

[1] Diese Z. **15**, 233 (1876).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1494—1498 (1955). Univ. Philadelphia, Pa. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1630—1631 (1955). Naval Res. Labor., Washington, D.C.

Zur Trennung und Identifizierung von Benzidin und seinen Isomeren, die bei der Benzidinumlagerung entstehen, eignet sich nach J. Gasparič, J. Petránek und M. Večeřa[1] die Papierchromatographie auf mit Formamid getränktem Papier unter Verwendung von Cyclohexan als beweglicher Phase. — *Ausführung.* Bogen von Whatmanpapier Nr. 4 (13×40 cm) werden durch eine 10%ige Lösung von Formamid in Äthylalkohol gezogen und 15—30 min an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Mittels Capillarpipette werden 7 cm vom oberen Rand eines Bogens 3 μl der frisch bereiteten 0,1—0,5%igen Lösungen der freien Basen in Alkohol aufgetragen. Man entwickelt absteigend etwa 2 Std lang (Lauflänge 27—30 cm) und trocknet die Chromatogramme an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Der Nachweis der Verbindungen auf dem Papier kann entweder mit p-Dimethylaminobenzaldehyd oder (nach dem Diazotieren) mit N-α-Naphthyläthylendiamin erfolgen. Für die erste Reaktion besprüht man die trockenen Chromatogramme mit einer 1%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in einem Gemisch von Äthylalkohol und konz. Salzsäure (95 + 5). Nach einigen Sekunden erscheinen die Amine als charakteristisch gefärbte Flecke, die im UV-Licht fluorescieren. Beim Nachweis mit N-α-Naphthyläthylendiamin werden die getrockneten Chromatogramme mit 5%iger Salzsäure besprüht und 5—10 min in einen plangeschliffenen Glaszylinder eingehängt, der am Boden eine Schale mit salzsaurer Natriumnitritlösung enthält. Dann werden die Chromatogramme 15 min gelüftet und anschließend mit einer 0,5%igen wäßrigen Lösung von N-α-Naphthyläthylendiamin-dihydrochlorid besprüht. — Nachstehend sind die R_f-Werte und (in Klammern) die kleinsten nachweisbaren Mengen der verschiedenen Verbindungen angegeben: *Benzidin* 0,02 (0,1 μg), *Diphenylin* 0,18 (0,5—1 μg), *o-Benzidin* 0,57 (0,5—1 μg), *2-Aminodiphenylamin* 0,74 (2—3 μg), *4-Aminodiphenylamin* 0,33 (1 μg), *Hydrazobenzol* 0,86.

K. Machner

Zum selektiven Nachweis von Chloranil (Tetrachlor-p-benzochinon) in der *Tüpfelanalyse* benutzen F. Feigl, V. Gentil und J. E. R. Marins[2] die Redoxreaktion mit *p-p'-Dimethylaminodiphenylmethan* (Tetrabase), die zur Bildung eines blauen Diphenylmethanfarbstoffes führt, jedoch erst nach Verdunsten des Lösungsmittels (Äther, Chloroform, Benzol o. ä.) eintritt, was wahrscheinlich auf der Bildung stabiler Solvate beruht. — *Arbeitsweise.* Eine kleine Menge der festen Probe oder ein Tropfen ihrer Lösung in Äther, Benzol o. ä. bringt man in die Vertiefung einer Tüpfelplatte und setzt einen Tropfen Reagens (1%ige Lösung von Tetrabase in Äther) zu. Man kann auch einen Tropfen der ätherischen Probelösung auf Filterpapier geben, das man vorher mit 1—2 Tropfen Reagens angetüpfelt hat. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt jeweils ein dunkel- bis hellblauer Fleck (entsprechend der Menge vorhandenen Chloranils). Anblasen mit heißer Luft (Föhn) wird empfohlen. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,25 μg Chloranil, die Verdünnungsgrenze 1:250000. Während Chinon die Reaktion nicht gibt, ist bei Bromanil und organischen Perverbindungen ein gleiches Verhalten zu erwarten. — Da verschiedene aromatische Verbindungen bei Erwärmung mit Kaliumchlorat und konz. Salzsäure Chloranil. als stabiles Endprodukt bilden, das man wie oben beschrieben nachweisen kann, wurde darauf eine *Vorprobe auf aromatische Verbindungen* begründet[3]. Es wird empfohlen, diese Vorprobe in Verbindung mit der von A. L. leRosen,

---

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 1026—1030. Mikroanal. Lab. VUOS, Pardubice-Rybitví (ČSR).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 210—213 (1955). Minist. Agricult., Rio de Janeiro (Brasilien).

[3] Vgl. auch Colmant, R. P. P.: Ann. Soc. sci. Bruxelles, Sér. B **51**, 27 (1931); vgl. diese Z. **96**, 462 (1934).

R. T. Movarek und J. K. Carlton[1] beschriebenen Vorprüfung zu verwenden, da sie allein keinen entscheidenden Befund ermöglicht, weil die erwähnte Bildung von Chloranil nicht bei allen aromatischen Verbindungen eintritt. — *Arbeitsweise.* Man versetzt einen Tropfen der Probelösung (oder etwas feste Substanz) mit einem Tropfen gesättigter, wäßriger $KClO_3$-Lösung sowie einem Tropfen konz. Salzsäure und erwärmt so lange, bis kein Chlor mehr entweicht. Nach dem Erkalten gibt man 2—3 Tropfen Wasser zu und schüttelt mit 5—10 Tropfen Äther aus. 1 bis 2 Tropfen der ätherischen Schicht bringt man auf Filterpapier und betüpfelt mit einem Tropfen des Tetrabasereagenses. Waren aromatische Verbindungen anwesend, die zu Chloranil oxydativ aufspaltbar sind, so erscheint nach Verdunsten des Äthers ein blauer Fleck. Es wurden 71 Verbindungen untersucht (siehe Original) und es zeigte sich, daß bestimmte Atomgruppen und Strukturmomente für die Bildung von Chloranil verantwortlich sind. Folgende Beispiele seien erwähnt: Benzoesäure gibt keine Reaktion, Salicylsäure dagegen eine starke; 1,4-Naphtholsulfonsäure reagiert ebenfalls stark positiv, 2,6-Naphtholsulfonsäure positiv, 1,5-Naphtholsulfonsäure dagegen negativ. Ähnliche Unterschiede sind bei den Naphthylaminsulfonsäuren vorhanden. Die Disulfonsäuren geben negative Reaktion.

F. Schärtl

Für die elektrophoretische Trennung und Bestimmung von Flavinen geben P. Cerletti und N. Siliprandi[2] in Fortsetzung früherer Arbeiten[3] folgende *Vorschrift.* Die Probe, die nicht mehr als 7 μg jeden Flavins enthalten soll, wird 10 cm von der Kathode entfernt tropfenförmig auf einen 6 × 25 cm großen Papierstreifen (Munktell 20) aufgebracht, der Streifen wird mit Acetatpufferlösung von p_H 5,1 (Ionenstärke 0,05) angefeuchtet, es wird 6 Std mit 380 V entsprechend 1,2 mA je Zentimeter Papierbreite elektrolysiert. Flavin-adenindinucleotid (FAD) wandert doppelt so schnell zur Anode wie Flavinmononucleotid (FMN). Lumichrom, Lumiflavin und Riboflavin wandern mit in der gleichen Reihe steigender Geschwindigkeit zur Kathode. Im getrockneten Streifen werden sie alle im UV-Licht an den Fluorescenzfarben erkannt. Da keine Schwanzbildung auftritt, ist das Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung verwendbar, wenn im Dampf getrocknet und die ausgeschnittene Zone mit 8 ml Wasser bei einer Fließgeschwindigkeit von 1 ml/Std eluiert und anschließend im UV-Licht photometriert wird. Riboflavin, FMN und FAD werden besser bei 260 und 450 mμ bestimmt an Elektropherogrammen, die mit Proben von etwa 50 μg (strichförmig aufgetragen) entwickelt sind. Der Fehler der Bestimmungen liegt bei 5%. Größere Probenmengen werden am besten an der Cellulose-Säule (50 × 3 cm) nach P. Flodin und J. Porath[4] ebenfalls in Acetatpuffer (4 ml je 1,5 mg) 14 Std bei 520 V elektrolysiert und auf diese Weise getrennt. Bei einer Fließgeschwindigkeit von 25 ml/Std wird dann mit Pufferlösung eluiert. Nur FAD und FMN werden dann unvollkommen getrennt. — Sämtliche Messungen sollen unter Lichtabschluß ausgeführt werden.

K. Cruse

Die Bestimmung von Pantoinsäure und einiger Vorstufen der Biosynthese von Pantothensäure wird von A. Matsuyama[5] angegeben. α-Ketopantoinsäure (KPA) läßt sich durch eine spezifische Farbreaktion des 2,4-Dinitrophenylhydrazons

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1335 (1952); vgl. diese Z. **142**, 43 (1954); siehe auch F. Feigl: Spot Tests, Vol. II, S. 104, Elsevier Pub. Co., New York 1954.

[2] Biochemic. J. **61**, 324—328 (1955). Univ. Rom (Italien).

[3] Siliprandi, N., D. Siliprandi und H. Lis: Biochim. biophysica Acta **14**, 212 (1954); vgl. diese Z. **147**, 295 (1955).

[4] Biochim. biophysica Acta **13**, 175 (1954).

[5] J. agric. chem. Soc. Japan **29**, 820—826 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Univ. Tokyo (Japan).

von α-Ketopantolacton mit Ammoniak bestimmen. Die optimalen Bedingungen unter Zusatz von HCl und Äthanol gehen aus einer Tabelle hervor. β,β-Dimethylbrenztraubensäure wird ebenfalls mit 2,4-Dinitrophenylhydrazon bestimmt. Nach dem UR-Spektrum liegt die Verbindung in der syn-Konfiguration vor. Die Bildung des anti-Isomeren wird wahrscheinlich durch die endständigen Methylgruppen verhindert. Pantoinsäure + KPA lassen sich mit 2,7-Naphthalindiol bestimmen. Die R_f-Werte von β,β-Dimethylbrenztraubensäure, Ameisensäure, Pantoinsäure, KPA, β,β-Dimethylacrylsäure, anti- und syn-α-Ketopantolacton und Formaldehyd, alles Substanzen, die bei der Biosynthese von Pantothensäure von Bedeutung sind, sowie einiger 2,4-Dinitrophenylhydrazone in 7 verschiedenen Lösungsmitteln sind angegeben. Tabellen und Kurven sind englisch beschriftet. E. Müller

Die Trennung von Indolderivaten durch Kreispapierchromatographie beschreiben H. C. Chakrabartty und S. P. Sen[1]. Auf eine Scheibe von Whatman Nr. 1-Papier bringt man 5—10 μl der 1%igen alkoholischen Lösungen der Substanzen auf einen Kreis von 2 cm Durchmesser um den Mittelpunkt der Papierscheibe und entwickelt nach einer früher beschriebenen Technik[2] mit tert. Butanol-Ammoniak 9:1 (A) oder Isopropanol-Ammoniak 9:1 (B). Die Sichtbarmachung der Substanzflecken erfolgt durch Besprühen mit Salkowski-Reagens und UV-Belichtung. Während mit A die Entwicklung in 6 Std beendet ist, werden bei Verwendung von B 12 Std benötigt. Jedoch erfolgt hiermit eine bessere Trennung der Stoffe, da deren R_f-Werte mit B entwickelt, größere Unterschiede zeigen. Verff. fanden bei Anwendung der Entwicklungslösungen A bzw. B folgende R_f-Werte: Indol(I)-essigsäure: 0,16; 0,35. I-propionsäure: 0,21; 0,43. I-buttersäure: 0,27; 0,47. I-acetamid: 0,58; —.—. N-Acetyl-Indoxyl: 0,42; 0,63. K. Söllner

Für die colorimetrische und UV-spektrophotometrische Bestimmung von 5-Oxindolessigsäure, einem im Harn von Säugetieren vorkommenden Stoffwechselprodukt, gibt P. Correale[3] zwei Verfahren an, die aber nur für reine wäßrige Lösungen anwendbar sind. Für biologische Flüssigkeiten oder Extrakte aus biologischem Material sind die Methoden ungeeignet. Mit dem 1. Verfahren kann man auch Eluate von Harnchromatogrammen untersuchen. — *Colorimetrische Bestimmung.* Zu 2 Vol-T. der zu untersuchenden Flüssigkeit fügt man 1 Vol-T. einer frisch bereiteten 2%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in konz. Salzsäure. Die Reagensgläser stellt man für 10—12 Std in ein Wasserbad von 56—58° C. Innerhalb der folgenden 3 Std mißt man die gefärbten Lösungen in einem Spektrophotometer bei 600 mμ. Zwischen 2 und 25 μg/ml der Verbindung ist das Beer-Lambertsche Gesetz erfüllt. — *UV-spektrophotometrische Bestimmung.* Wäßrige Lösungen der Verbindung, die auf p_H 7 eingestellt sind, besitzen bei 221 mμ ein Absorptionsmaximum. Im Konzentrationsbereich 1—15 μg/ml gilt das Beer-Lambertsche Gesetz. H. Freytag

Die Bestimmung von 8-Oxychinolin und einigen seiner Derivate kann nach B. Buděšínský[4] durchgeführt werden, indem man mit einem Überschuß an Zinksalz als $[Zn \cdot Ox_2] \cdot xH_2O$ fällt und den Zinküberschuß mit Komplexonlösung zurücktitriert. Die Resultate sind bei Anwendung von 50 bis etwa 300 mg Substanz auf einige Zehntel Prozent genau, bei 8-Oxychinolin-5-sulfonsäure betragen die Fehlergrenzen +0,5 bis —2%. — *Bestimmung von 8-Oxychinolin (I), 5,7-Dichlor-8-oxy-*

[1] Naturwissenschaften **42**, 512 (1955). Bose Inst., Calcutta (Indien).

[2] Sci. and Cult. **19**, 467 (1954).

[3] Experientia (Basel) **11**, 315—316 (1955). Univ. Bari (Italien).

[4] Českoslov. Farmac. **4**, 221–222 (1955) [Tschechisch]. Vereinigte pharmaz. Werke Prag.

chinolin (II), oder *5-Chlor-8-oxychinolin (III)*. Man löst im 100 ml-Meßkolben eine 50—200 mg I entsprechende Menge Probe in 10 ml warmem 95%igem Alkohol bzw. eine 100—250 mg II oder III entsprechende Menge Probe in 15 ml Aceton, fügt 20 ml 0,05 m Zinksulfatlösung und 10 ml der üblichen NH_3-NH_4Cl-Pufferlösung von p_H 10 zu, füllt zur Marke auf, filtriert und titriert in 50 ml des Filtrates das Zink mit 0,05 m Komplexon III-lösung unter Verwendung von Eriochromschwarz T oder (weniger gut) Brenzcatechinviolett als Indicator zurück. — *Bestimmung von 8-Oxychinolin-5-sulfonsäure (IV)*. Die 100—300 mg IV entsprechende Substanzmenge wird unter Erwärmen in 5 ml 0,5 n Kalilauge gelöst und mit 3 ml Pufferlösung p_H 4 (34 g krist. Natriumacetat + 10 ml Eisessig in 100 ml) und 20 ml 0,05 m $ZnSO_4$-Lösung versetzt. Dann erhitzt man zum Sieden, läßt abkühlen und wenigstens 2 Std stehen. Hierauf fügt man 10 ml Pufferlösung von p_H 10 und Indicator zu und titriert (ohne abzufiltrieren) mit 0,05 m Komplexon III-lösung zurück. A. Kurtenacker

Bestimmung von Uracil und Thymin. J. R. Fresco und R. C. Warner[1] stellen fest, daß Uracil (U) und Thymin (T), aber nicht Cytosin (Cy), mit *Pipsylchlorid* (p-Jodophenylsulfonylchlorid), auch wenn es in sehr großem Überschuß vorhanden ist, Monopipsylderivate, die bei Raumtemperatur unterhalb p_H 10 stabil sind, in konstanter Ausbeute von 94% liefern. Die Substitution erfolgt in 1 oder 2 Stellung. Die Umsetzung mit Pipsylchlorid in etwa 10fachem Überschuß erfolgt bei p_H 8,5 in Tetramethylammoniumhydrogencarbonatpuffer (in die Ammoniumbase wird solange CO_2 eingeleitet, bis p_H 8,5 erreicht ist), dem Aceton bis zur Endkonzentration von 75% zugesetzt wird. Das geschlossene Reaktionsgefäß schüttelt man 1 Std bei Raumtemperatur und säuert dann mit HCl in 75%igem Aceton an. Bei Anwendung des Trägerprinzips wurden die Bestimmungen mit Pipsylchlorid durchgeführt, das mit ^{131}J markiert wurde. Die Trennung von Pipsyl-U und Pipsyl-T erfolgt durch Gegenstromverteilung zwischen 2 Volumen 0,1 m Boraxpuffer (p_H 9,2) und 1 Volumen Äther. Nach dem Indicatorprinzip benutzen Verff. sowohl ^{131}J-Pipsylchlorid als auch ^{131}J- und ^{35}S-Pipsylchlorid. Im letzten Fall bestimmen sie mit und ohne Aluminiumfilter, das 99% der Aktivität von ^{35}S und 35% der von ^{131}J zurückhält. Die Trennung der Pipsylderivate erfolgt hier papierchromatographisch. Ribo- und Desoxyribonucleinsäurehydrolysate können direkt bestimmt werden. Nach 60 min ist die Hydrolyse von 100 mg Nucleinsäure in 2 ml 70%iger $HClO_4$ im siedenden Wasserbad beendet; U und T werden dabei nicht angegriffen. 0,3 ml 92%ige Ameisensäure/μmCy wandeln dies bei 140° C in 120 Std quantitativ in U um, so daß unter diesen Bedingungen auch eine Bestimmung von Cy möglich wird. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. E. Müller

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Die Bestimmung von Eisenpentacarbonyl in handelsüblichem Kohlenmonoxyd, das in Stahlflaschen geliefert wird, beschreiben J. Sendroy jr., H. A. Collison und H. J. Mark[2]. Die Verff. haben Gehalte von 0,16—18 mg $Fe(CO)_5$ im Liter CO gefunden. Man läßt mindestens 10 Liter des zu untersuchenden Gases durch eine mit Methanol gefüllte, mit fester Kohlensäure gekühlte Gaswaschflasche gehen und bestimmt den Gehalt an $Fe(CO)_5$ durch Absorptionsmessung der Lösung im UV-

[1] J. biol. Chemistry **215**, 751—763 (1955). Univ. Coll. Medic., New York (USA).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 1641—1645 (1955). Naval Med. Res. Inst., Bethesda, Md.

Licht bei 235 mμ. Die Genauigkeit liegt bei $\pm$ 1,3%, die Erfassungsgrenze bei 0,04 mg $Fe(CO)_5$. Den Carbonylgehalt entnimmt man eine Eichkurve, deren Herstellung im Original beschrieben ist. K. Brodersen

Für die Bestimmung von Spuren Kohlenoxysulfid in Kohlenwasserstoffgasen beschreiben R. E. Snyder und R. O. Clark[1] ein einfaches Verfahren, das eine Abänderung der Methode von L. Brady[2] ist. Das Kohlenoxysulfid wird mit Piperidin in alkoholischer Lösung zu Piperidinoxythiocarbaminat umgesetzt, dessen Extinktion bei der Wellenlänge 230 mμ seines scharfen Absorptionsmaximums gemessen wird. Aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol) beeinträchtigen die Bestimmung nicht, wenn ihre Konzentration im Gas nicht größer ist als 50 ppm. H_2S und SO_2 werden vor der COS-Bestimmung mit reaktionsfähigem MnO_2 entfernt. In dem Konzentrationsbereich 0—0,7 mg COS in 50 ml Lösung ist das Beersche Gesetz erfüllt. In synthetischen Gasmischungen konnten COS-Konzentrationen von 2—75 ppm. COS auf 5% bestimmt werden. — *Ausführung.* Das Reaktionsgefäß ist eine Glaskugel von 5 l Inhalt, die an zwei einander gegenüberliegenden Stellen Röhren mit Glashähnen angeschmolzen enthält. Das eine Rohr ist mittels Kugelschliffs mit einem mit Mangandioxyd gefüllten U-Rohr (6 mm ⌀, 50 cm Länge) verbunden, das andere Rohr trägt hinter dem Hahn ebenfalls einen Kugelschliff, über den die Verbindung mit einem Manometer oder der Vakuumpumpe hergestellt werden kann. Vor der Analyse evakuiert man die Apparatur auf 1 mm Druck und läßt dann das zu untersuchende Gas mit der Geschwindigkeit von nicht mehr als 250 ml/min auf dem Wege durch das Absorptionsrohr in das Reaktionsgefäß einströmen, bis ein Druck von 2 Atm. erreicht ist, der am Manometer genau abgelesen wird. Dann schließt man mit Kugelschliff und Federklemme an das Reaktionsgefäß ein Fläschchen an, das mit 50 ml einer Lösung von 0,5 g Piperidin in 1 l 95%igem Äthanol gefüllt ist, die man vorher mit dem zu untersuchenden Kohlenwasserstoffgas (COS-frei) gesättigt hat. Man öffnet den Hahn und läßt die Flüssigkeit durch auf- und abgehendes Schütteln in das Reaktionsgefäß eintreten. Hierauf schließt man den Hahn wieder, nimmt das Fläschchen ab, schüttelt das Reaktionsgefäß 10 min kräftig, überträgt die Lösung in einen 50 ml-Kolben und mißt nach 1stündigem Stehen die Extinktion bei 230 mμ gegen eine Blindlösung. Zur Aufstellung der Eichkurve bereitet man Gasmischungen von steigenden Mengen COS mit einem handelsüblichen (COS-freien) Kohlenwasserstoff (Äthan, Propan oder Butan) und behandelt die Mischungen in der Apparatur wie angegeben. Die Originalarbeit enthält sehr genaue Beschreibungen der Herstellungsmethode von COS aus Kaliumrhodanid und Schwefelsäure, der Aufbewahrung des Stoffes (der in Bomben aus rostfreiem Stahl bei 0° C mehrere Monate unzersetzt haltbar ist) und der Herstellung der Eichmischungen. H. Freytag

Zur Bestimmung der freien Stärke in granulierter Kartoffelstärke empfehlen W. R. Mullins, W. O. Harrington, R. L. Olson, E. R. Wood und M.-D. Nutting[3] eine Schnellmethode, die auf der Messung der Farbintensität nach Zusatz von Jod beruht. Mit Hilfe dieser Methode kann der Schädigungsgrad bei der industriellen Herstellung von Stärke festgestellt werden, ferner können Aussagen über Gefüge, Konsistenz und über die Verarbeitung gemacht werden. — *Arbeitsweise.* 500 ml dest. Wasser, das auf 82° C erwärmt wurde, werden in einem 600 ml-Becherglas mechanisch gerührt, und nach Absinken der Temperatur auf 65,5° C

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1167—1171 (1955). Gulf Res. and Development Co., Pittsburgh 30, Pa. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **20**, 512 (1948).

[3] Food Technol. **9**, 393—395 (1955). Dptm. Agricult., Albany, Calif. (USA).

werden 2,5 g der Probe zugegeben und noch weitere 5 min gerührt. Anschließend werden 100 ml der Suspension über ein Faltenfilter gegeben. Dann fügt man 5 ml des warmen Filtrats zu einer Lösung, die aus 1 ml 0,02 n KJ_3-Lösung und 44 ml dest. Wasser hergestellt wurde, und mißt die Absorption der Farblösung mit Rotfilter bei 640—700 mμ im KLETT-SUMMERSON-Photometer. Mit Hilfe einer Blindprobe, die durch Verdünnen von 1 ml 0,02 n KJ_3-Lösung mit 49 ml Wasser hergestellt wurde, wird der Stärkewert ermittelt. Beträgt dieser über 500 Einheiten, dann muß die Ausgangslösung verdünnt werden. Verff. konnten an Material, das einer verschieden starken Zerstörung unterworfen wurde, einen steigenden Wert und somit einen höheren Gehalt an freier Stärke erhalten, und zwar betrug der Stärkewert bei 40%iger Schädigung 149, bei 100% Schädigung 234, während bei einwandfreiem Material sich ein Wert von 83 ergab. DORIS HEILIGMANN

Zur raschen Fettbestimmung in Suspensionen der fettbildenden Hefe Rodotorula gracilis verwenden J. ŠKODA und L. ŠLECHTA[1] das acidobutyrometrische Verfahren. In ein für 0—6% geeichtes, molkereiübliches Butyrometer mißt man 10 ml konz. Schwefelsäure (D 1,80) ab, überschichtet mit 11 ml der Hefesuspension und fügt 1 ml Amylalkohol zu. Nach Verschluß mit einem Gummistopfen vermischt man und zentrifugiert. Dann taucht man das Butyrometer 5 min lang in ein Wasserbad von 60—65° C, macht 3 Ablesungen und nimmt daraus das Mittel. Der Fettgehalt in Prozent ergibt sich aus $X = 100a/b$. a ist der abgelesene Butyrometerwert, b die Trockensubstanz der Hefesuspension. Diese erhält man durch Filtrieren durch einen Glassintertiegel G4 und 2stündiges Trocknen bei 105° C. Die gewonnenen Werte stimmen nach Abzug des Phospholipoidgehaltes gut mit jenen der schwierigen und zeitraubenden Extraktionsmethode überein. H. FREYTAG

Zur lichtelektrischen Messung und Registrierung kleiner Wassermengen in Folien und organischen Flüssigkeiten dient ein von K. HOFFMANN und L. FISCHER[2] entwickeltes Gerät, das nach folgendem Prinzip arbeitet. Die zu untersuchende Probe wird in rascher Folge abwechselnd mit Filterlicht verschiedener Wellenlänge aus dem nahen UR-Gebiet durchstrahlt, in welchem Wasser eine starke Absorption aufweist. Die Meßstrahlung mit $\lambda_{max} = 1{,}96\,\mu$ wird durch die intensive Absorptionsbande des Wassers ($\lambda = 1{,}96\,\mu$, $\varepsilon > 65$) weitgehend geschwächt, während die Vergleichsstrahlung mit $\lambda_{max} = 1{,}7\,\mu$ in ein Gebiet hoher spektraler Durchlässigkeit fällt und deshalb nur wenig an Intensität verliert. Die Schwächung infolge Reflexion an den Folien- bzw. Küvettenoberflächen usw. ist für beide Strahlungen gleich groß. Man erhält so hinter der Probe eine Folge heterochromatischer Lichtimpulse, deren Intensitätsverhältnis nach Umwandlung in elektrische Größen leicht gemessen werden kann und nach vorangehender Eichung ein Maß für den Wassergehalt der Probe darstellt. Es ist überdies wegen der raschen Impulsfolge unempfindlich gegen Schwankungen in der Intensität der Lichtquelle. — *Technischer Aufbau.* Die Lichtquelle, eine Glühlampe, wird mittels eines Kondensors auf eine PbS-Photozelle abgebildet. Die Probe bringt man zwischen Kondensor und Empfänger. Dabei können, z. B. bei der Bestimmung von H_2O in Gasen, erhebliche Schichtdicken — bis zu 2 m — angewendet werden. Vor dem Empfänger rotieren auf der Welle eines Synchronmotors zwei Interferenzfilter mit den Schwerpunkten 1,96 μ und 1,7 μ. Die von der Photozelle ausgehenden Impulse werden vorverstärkt und an das Gitter der Endröhre gelegt, deren Anodenspannung über einen Transformator mit Mittelanzapfung und zwei Selengleichrichtern auf ver-

[1] Chem. Listy 49, 1097 (1955) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochschule, Prag.

[2] Chemie-Ing.-Techn. 27, 604—607 (1955). Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt a. M./Höchst.

schiedenen Wegen aus dem Netz zugeführt wird. Die entsprechend modulierten Kathodenströme werden in geeigneter Weise an die Spulen eines Kreuzspulmeßwerkes geschaltet, dessen Ausschlag unmittelbar den Quotienten der Lichtimpulse, also das gesuchte Intensitätsverhältnis angibt. Die Einzelheiten der Schaltung sind dem Original zu entnehmen, ebenso Angaben zur Gerätekonstanz und zur Durchführung des Nullabgleichs. Mit dem beschriebenen Gerät können Wasserschichten von 1 μ Dicke bzw. Wasserdampfkonzentrationen von 1 g H_2O/m^3 noch gemessen werden. Das gleiche Meßprinzip kann auch zur Bestimmung anderer Substanzen dienen, sofern sie geeignete spektrale Absorption zeigen. H. Specker

Zum Nachweis der Eindringtiefe von Pentachlorphenol in imprägniertem Holz empfehlen S. S. Sakornbut und H. L. Morrill[1] eine Modifikation des Verfahrens von W. Sandermann und G.-Z. Jonas[2]. Bei diesem wird das Pentachlorphenol durch Chlordioxyd zu Chloranil oxydiert, das beim Besprühen mit Dimethylanilin Methylviolett liefert. 0,6% Pentachlorphenol können auf diese Art im Holz nachgewiesen werden. Die Verff. ersetzen das Dimethylanilin durch die Leukobase von Kristallviolett, die durch das Chloranil zu Kristallviolett oxydiert wird. Dadurch wird die Nachweisgrenze von Pentachlorphenol im Holz bis auf 0,022% gesteigert. — *Ausführung.* Eine frische Schnittfläche des zu prüfenden Holzes wird 30 min lang ClO_2-Dämpfen ausgesetzt, die in einer Glasschale aus Natriumchlorit und Eisessig entwickelt werden. Nach ½stündigem Liegen an der Luft besprüht man das Holz mit einer 1%igen Lösung von Kristallviolettleukobase in einem Gemische von gleichen Vol-Teilen Xylol und Skellysolve E. Unmittelbar darauf bringt man das Holz in eine mit Stickstoff oder CO_2 gefüllte Kammer, um den Einfluß des Luftsauerstoffs auszuschließen. Die in Anwesenheit von Pentachlorphenol entstehende Violettfärbung erreicht in 5 min ihr Intensitätsmaximum. R. Helmers

Eine Methode zur Schnellbestimmung der Bodenfeuchtigkeit durch Messung der Dielektrizitätskonstante in 20 ml einer Mischung von 90% Dioxan und 10% Eisessig, mit welcher 5 g naturfeuchten Bodens eluiert werden (Einwirkungsdauer 10 min), beschreibt S. Spauszus[3]. Mittels einer Eichkurve, die aus Messungen bekannter Feuchtigkeitsgehalte aufgestellt wird, lassen sich die Prozente der Bodenfeuchtigkeit ablesen. Die Methode liefert nur bei Mineralböden, nicht bei humushaltigen Böden brauchbare Werte. W. Grütz

Die Bestimmung der Kationaustauschkapazität von Bodenproben erfolgt nach K. R. Holtzinger, J. R. McHenry und D. W. Rhodes[4] in Anlehnung an die colorimetrische Methode von C. A. Bower und E. Truog[5] durch polarographische Analyse der bei Behandeln der Probe mit $MnCl_2$-Lösung aufgenommenen Manganmenge. Hierzu werden 4 g der lufttrockenen Probe mit 33 ml n $MnCl_2$-Lösung 5 min geschüttelt und 16 Std sich selbst überlassen. Man zentrifugiert 5—10 min, dekantiert und wiederholt die Aufsättigung der Probe mit Mangan noch dreimal, ohne sie länger stehenzulassen. Nach jeweiligem Verwerfen der überstehenden Flüssigkeiten wird durch Ausschütteln mit 33 ml 95%igem Alkohol (dreimal) und Dekantieren das überschüssige Manganchlorid entfernt. Dann wird mit 33 ml 1 n Kaliumchlorid-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1259—1261 (1955). Monsanto Chemical Co., Saint Louis, Mo. (USA).

[2] Holz als Roh- und Werkstoff **9**, 298 (1951).

[3] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **70**, 23—26 (1955). Inst. f. Forstwissensch. Eberswalde, Zweigstelle Jena.

[4] Soil Sci. **77**, 137—142 (1954). General Electric Co. Richland, Wash. (USA).

[5] Ind. Engng. Chem. **12**, 411 (1920).

lösung geschüttelt, zentrifugiert, dekantiert (ebenfalls alles dreimal) und mit ihr auf 250 ml aufgefüllt. 20 ml hiervon werden nach Zugabe von 5 Tr. 2%iger Gelatinelösung und Behandeln mit Stickstoff polarographiert. An Hand von Eichkurven wird ausgewertet. Die Methode liefert niedrigere Werte als die Natriumacetatmethode und annähernd gleiche Werte wie das Ammoniumacetatverfahren. Der Fehler der feststellbaren Austauschkapazitäten (6—45 mVal je 100 g) liegt bei einigen Prozenten und ist in erster Linie durch die Unterschiede der Probenahme bedingt. K. Cruse

Für die Borbestimmung mit Chinalizarin in Pflanzen, Böden und Düngemitteln nach dem Verfahren von K. Scharrer und H. Kühn[1] entfernen K. Scharrer, H. Kühn und J. Lüttmer[2] NO_3^--, Cl^-- und F^--Ionen durch Abrauchen mit Phosphorsäure, reduzieren höherwertige Manganverbindungen mit Mohrschem Salz und zerstören organische Substanzen durch Erhitzen auf 600° C oder mit Salpetersäure bzw. Wasserstoffperoxyd. Wenn nur Chlorid vorhanden ist, kann es auch als AgCl ausgefällt werden. Die Genauigkeit beträgt etwa 3%. — *Ausführung. Pflanzen.* Man verascht 0,5—2 g des lufttrockenen Materials ½ Std bei 600° C, nimmt mit 10 ml 1 n Phosphorsäure auf, filtriert und dampft 5 ml des Filtrats ein. Nach 2stündigem Trocknen bei 150° C löst man mit 5 ml Wasser, setzt einige Kristalle Mohrsches Salz hinzu und verwendet 1,5 ml zur Borbestimmung nach [1]. — *Böden.* Man kocht 20 g des lufttrockenen Bodens im Quarzkolben 5 min mit 50 ml Wasser am Rückflußkühler, filtriert unter Zugabe von etwas Gips, was die Filtration erleichtert, dampft 25 ml des Filtrats mit 2 ml gesättigtem Kalkwasser ein und erhitzt den Rückstand auf 600° C. Der Glührückstand wird mit 5 ml 1n Phosphorsäure aufgenommen und nach Zugabe einiger Körnchen von Mohrschem Salz umgerührt. Man filtriert und verwendet 1,5 ml Filtrat zur Borbestimmung. — Um das *säurelösliche Bor* zu erfassen, extrahiert man den 6 Std bei 600° C geglühten Boden mit 30 ml 1 n Phosphorsäure und bestimmt im Filtrat nach Zugabe von $FeSO_4$ das Bor. — *Düngemittel.* 1 g der Probe schüttelt man ½ Std in einer Polyäthylenflasche mit 100 ml Wasser, filtriert, dampft 1—10 ml der Lösung mit 3 ml 5 n Phosphorsäure und 0,5 ml konz. Salpetersäure ein und trocknet 2 Std bei 150° C. Nach dem Abkühlen nimmt man mit 15 ml Wasser und einigen Körnchen Mohrschen Salzes wieder auf, filtriert gegebenenfalls und bestimmt in 1,5 ml der Lösung das Bor[1]. G. Denk

Schädlingsbekämpfungsmittel. *Dieldrin* läßt sich mit den Methoden der Dehydrochlorierung, die bei DDT, HCH und anderen chlorhaltigen Insecticiden brauchbar sind, nicht analysieren. S. K. Majumder und S. V. Pingale[3] fanden, daß sich auch aus Dieldrin definierte Mengen Chlorwasserstoff abspalten lassen, wenn man es mit Monoäthanolamin erhitzt. 1—10 mg Dieldrin wurden jeweils mit 5 ml Äthanolamin erhitzt. Bei 1stündigem Erhitzen auf 100° C wird noch kein Chlor ionogen, 2 Atome werden ionogen, wenn im evakuierten und zugeschmolzenen Rohr 12—16 Std auf 140° C erhitzt wird, 3 Atome werden ionogen, wenn unter Rückfluß und Durchleiten von Luft (10 ml/min) erhitzt wird. Die erhaltenen Mengen Chlor-Ionen betragen 99,1—100,5 % der Theorie. Da DDT, HCH, Chlordan und Toxaphen durch Äthanolamin bei 100° C in 1 Std vollständig dehydrochloriert werden, läßt sich Dieldrin neben diesen bestimmen. Das gleiche gilt von den chlorhaltigen Verunreinigungen in technischem Dieldrin. W. Fischer

---

[1] Ber. Oberhess. Ges. Natur- und Heilk., Gießen, Naturwiss. Abt. **27**, 72 (1954); vgl. diese Z. **145**, 53 (1955).

[2] Landwirtsch. Forsch. 8, 26—32 (1955). Justus-Liebig-Hochsch. Gießen.

[3] Chem. and Ind. **1955**, 1739. Centr. Food Technol. Res. Inst., Mysore (Indien).

Eine differentialrefraktometrische Methode zur Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan in Proben, die annähernd 100% Reinheit besitzen, beschreiben R. Hill und A. G. Jones[1]. Bei der Methode wird die Refraktion einer gesättigten Lösung von reinem γ-Hexachlorcyclohexan mit der einer gesättigten Lösung des Untersuchungsstoffes verglichen. Der Unterschied in der Refraktion der beiden Lösungen ist ein genaues Maß der Verunreinigungen der zu untersuchenden Probe, vorausgesetzt, daß die Verunreinigungen aus anderen Isomeren des Hexachlorcyclohexans bestehen. Synthetische Mischungen mit Verunreinigungen von 0—5% von anderen Isomeren können mit einer Genauigkeit von 0,1% bestimmt werden. Die Originalarbeit enthält die Beschreibung mit Abbildungen eines Differentialrefraktometers und genaue Arbeitsvorschriften für die Durchführung der Bestimmungen.

H.-F. Kurandt

Zur quantitativen Bestimmung des Insecticides Allethrin empfiehlt S. K. Freeman[2] ein ultrarotspektralphotometrisches Verfahren, dessen Meßgrundlage die intensive Absorptionsbande des Allethrins bei 5,81 μ ist. Das Insecticid, das als synthetisches Racemat verwendet wird, erhält man nach dem von M. S. Schechter, N. Green und F. B. la Forge[3] beschriebenen Herstellungsverfahren zu etwa 20% in der cis-Form und zu etwa 80% in der entomologisch aktiveren trans-Form. Die beiden Stereoisomeren absorbieren bei 5,81 μ verschieden stark, deshalb muß bei der Auswertung der Meßergebnisse das Mengenverhältnis beider Formen berücksichtigt werden. Dies erhält man aus dem Intensitätsverhältnis der spezifischen Absorptionsbanden bei 8,85 μ (cis) und bei 8,7 μ (trans). Handelsübliche, etwa 90%ige Produkte sind gewöhnlich mit geringen Mengen von Allethrolon, Chrysanthemummonocarbonsäure, deren Chlorid und Anhydrid verunreinigt. Von diesen stört aber nur das Allethrolon die Messung bei 5,81 μ. Seine Konzentration wird der Intensität der Absorptionsbande des Allethrolons bei 2,86 μ entnommen, zu deren Bestimmung der Verf. u. a. ein Differentialverfahren beschreibt. Damit können Gehalte von 0,03—4% Allethrolon bestimmt werden. Chrysanthemum-monocarbonsäureanhydrid in Konzentrationen von 0,1—6% wird bei 5,56 μ photometriert, cis- und trans-Chrysanthemum-monocarbonsäure bei 14,04 μ bzw. 14,26 μ. Die Arbeit enthält die Spektren der einzelnen Substanzen und Beleganalysen. Die optischen Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlspektrometer Nr. 21 durchgeführt.

H. Specker

Zum Nachweis von rodenticid wirksamen Thioharnstoffderivaten in tierischen Organen oder in Futterproben benutzen A. Schöberl und G. Wiehler[4] die Bildung von roten Azofarbstoffen aus den aromatischen Aminen, die durch den Abbau der Thioharnstoffe entstehen. Bei *Promurit* (4-Chlorphenyldiazo-thioharnstoff) und *Chlorpromurit* (3,4-Dichlorphenyldiazo-thioharnstoff) werden die in Freiheit gesetzten Amine diazotiert und mit N-(1-Naphthyl)-äthylendiamin gekuppelt, während bei *Antu* (α-Naphthyl-thioharnstoff) das entstehende α-Naphthylamin als Kupplungskomponente benutzt wird. Dieser Unterschied gestattet es, Antu neben den Diazo-thioharnstoffen nachzuweisen. Die Färbungen können auch quantitativ ausgewertet werden. Bei solchen Aussagen ist aber die übliche Berücksichtigung der Gesamtsituation erforderlich. — *Extraktion der Wirkstoffe.* 200 g der Probe werden zerkleinert und auf dem Wasserbad unter Rückfluß zweimal mit je 200 ml Methanol etwa ½ Std erhitzt. Man dekantiert, zentrifugiert und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. — *Hydrolyse der Wirkstoffe.* Der Rückstand wird

[1] Analyst (London) **80**, 339—346 (1955). Imp. Chem. Ind. Ltd., Widnes (England).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 1268—1274 (1955). Benzol Products Co., Newark, N. J.
[3] J. Amer. chem. Soc. **71**, 3165 (1949).
[4] Angew. Chem. **67**, 417—420 (1955). Tierärztl. Hochsch. Hannover.

mit etwa 25 ml 60%iger Schwefelsäure am Rückfluß 1 Std im Ölbad auf 140° C zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen bringt man das Ganze in einen 1 l-Kolben, alkalisiert unter Kühlung mit starker Natronlauge und destilliert die in Freiheit gesetzten Amine mit Wasserdampf ab, bis 200—300 ml Destillat angesammelt sind. — *Nachweis und Bestimmung von Antu.* Je nach Konzentration (Vorprobe!) werden 1—20 ml des Destillats in einem 50 ml-Meßkolben mit 20—25 ml Methanol und 5—6 Tr. diatozierter Sulfanilsäure versetzt. Man erhitzt 10 min auf 60° C. Die photometrische Auswertung erfolgt im PULFRICH-Photometer mit Filter S 53 unter Verwendung einer mittels α-Naphthylaminlösung hergestellten Eichkurve. — *Diazotierung der Sulfanilsäure.* 5,0 g Sulfanilsäure werden in 50 ml konz. Salzsäure unter Erwärmen gelöst und die Lösung auf 500 ml verdünnt. 10 ml kühlt man in Eis, setzt 5 ml kalte 5%ige Natriumnitritlösung zu, hält 15 min auf 0° C und gibt dann 5 ml 10%ige Lösung von Ammoniumsulfaminat dazu. (Das Diazoreagens ist im Eisschrank und in dunkler Flasche mehrere Wochen haltbar.) — *Nachweis von Promurit und Chlorpromurit.* 1—20 ml des Wasserdampfdestillats werden in einem 50 ml-Meßkolben auf 20 ml gebracht. Nach dem Ansäuern mit 2 ml 2 n Salzsäure läßt man 5—10 min in Eis abkühlen, gibt 1 ml 0,1%ige Natriumnitritlösung zu. Nach genau 3 min nimmt man aus der Kühlung heraus, versetzt mit 1 ml 0,5%iger Ammoniumsulfaminatlösung, wartet 2 min und setzt schließlich 1 ml 0,1%ige Lösung von N-(1-Naphthyl)-äthylendiamin-chlorhydrat zu. Aus 3,4-Dichloranilin bildet sich der Farbstoff rascher als aus 4-Chloranilin. In diesem Fall kann 10 min auf 60° C erwärmt werden. W. FISCHER

Bestimmung von Nordihydroguajac-harzsäure (NDGA) in Larrea divaricata („Creosote bush"). Nach J. O. PAGE[1] kann die Säure NDGA (die als Antioxydans technische Bedeutung hat) aus dem Pflanzenmaterial durch Isopropyläther oder ein Gemisch von Isopropyläther und Tetrachlorkohlenstoff quantitativ extrahiert werden, wenn der Äther durch vorhergehende Behandlung mit Natriumhydrogensulfitlösung peroxydfrei gemacht worden ist. Aus den teerigen Rückständen der Extrakte gelingt die quantitative Isolierung von NDGA durch wiederholte Extraktion mit kochendem Wasser. Das Produkt ist allerdings noch nicht ganz rein. J. O. PAGE[2] beschreibt in einer neuen Arbeit die vollkommene Reindarstellung und Bestimmung von NDGA. Als Extraktionsmittel wird jetzt n-Butyläther statt Isopropyläther verwendet, an die Stelle des reinen kochenden Wassers tritt beim Umkristallisieren Wasser, das 0,25% Essigsäure und 1% $NaHSO_3$ enthält. Durch Behandlung mit Aktivkohle in der Hitze werden restliche Verunreinigungen entfernt. — *Ausführung.* Man extrahiert 1250 g des frischen, grünen, maschinengedroschenen Blattmaterials von Larrea divaricata 2mal nacheinander mit je 12 l kaltem, mit $NaHSO_3$-Lösung gewaschenem n-Butyläther. Der n-Butyläther wird aus dem Extrakt durch Wasserdampfdestillation fast vollständig zurückgewonnen. Der braune, teerige Rückstand wird nun durch 10- oder 11malige Behandlung mit je 3 Liter kochendem Wasser quantitativ extrahiert. Aus den durch Watte filtrierten Extrakten fällt rohe NDGA beim Abkühlen zum großen Teil aus. Sie wird abfiltriert und bei 105° C getrocknet. Der in Lösung verbliebene NDGA-Rest wird durch neuerliche wiederholte Extraktion mit n-Butyläther und Behandlung des Extraktes in der beschriebenen Art gewonnen. Die trockene Rohsäure wird durch Umkristallisieren aus 16—18 Liter einer kochenden Lösung von 0,25% Essigsäure und 0,1% Natriumhydrogensulfit in dest. Wasser gereinigt. Kleine Mengen teeriger oder harziger Produkte bleiben unlöslich. Die heiße, gelbgefärbte Lösung saugt man

[1] Analyt. Chemistry **23**, 296—298 (1951). Agricult. & Mechanical College of Texas, College Station, Tex. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1266—1268 (1955).

durch eine erhitzte Schicht von Aktivkohle (Darco G 60) in einem BÜCHNER-Trichter. Die reine Säure mit dem Schmelzpunkt 185—187° C fällt beim Auskühlen aus dem Filtrat aus. Die Aktivkohle wäscht man sogleich mit 1 Liter-Portionen heißen Wassers, bis beim Auskühlen des Waschwassers keine Säure mehr auskristallisiert. Man filtriert alle Flüssigkeit, wäscht mit dest. Wasser, trocknet bei 105° C und wägt. Zur Reinheitsprüfung kann man NDGA mittels Acetylchlorid in das Tetraacetat überführen und dieses wägen. 1,000 g NDGA entspricht 1,5561 g Tetraacetat. Die Arbeitsweise zur Reinheitsprüfung ist im Original genau beschrieben.

H. FREYTAG

Zur Identifizierung von in kosmetischen Präparaten verwendeten Farbstoffen empfehlen J. DESHUSSES und P. DESBAUMES[1] das schon früher beschriebene Verfahren der Papierchromatographie nach der aufsteigenden Methode[2]. Außer dem früher angegebenen Lösungsmittelgemisch Alkohol-Wasser-25%ige NH_3-Lösung (80:112:8) haben sich folgende 2 Lösungsmittelgemische bewährt. I. 2%ige Ammoniaklösung, mit Methylisobutylketon gesättigt. II. 50 ml Aceton, 200 ml Wasser und 5 ml konz. Salzsäure. In 5 Std ergeben sich Laufstrecken von 22—24 cm. In Tabellen sind im Original die R_f-Werte für eine große Zahl von Farbstoffen mitgeteilt. Lösungsmittel I eignet sich nicht für blaue Lebensmittelfarben und für Methylviolett, schlecht geeignet ist es für Orange L, Tropäolin 00, Auramin und Rhodamin B. — Lösungsmittel II ist für Marineblau, Indulin, Chrysoidin und Methylviolett ungeeignet. Im sauren Milieu sind die Flecken von Eosin, Phloxin und Naphtholgelb nicht sichtbar. Nach dem Trocknen des Papierstreifens bedampft man daher gut mit Ammoniak. — *Arbeitsvorschriften für Zahn- (Mund-) wässer.* 10 ml Präparat dampft man auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale ein, nimmt den Rückstand auf, dampft wieder ein und vertreibt so die ätherischen Öle. Den Rückstand nimmt man mit 10 ml Wasser nochmals auf und filtriert gegebenenfalls. Dann schüttelt man die Lösung mit Petroläther. Eine starkgefärbte, so gereinigte Lösung chromatographiert man sofort, eine schwachgefärbte engt man vorher ein. — *Zahnpasten.* Es bewährte sich in diesen Fällen die Extraktionsmethode von M. MOTTIER und M. POTTERAT[3]. Liegt ein *Rhodamin B* enthaltendes Präparat vor, so soll zweckmäßig als Lösungsmittel Chloroform statt Äther benutzt werden. Diese Lösung wäscht man mit Wasser und fügt ungefähr 1 g Al_2O_3 nach BROCKMANN zu. Das den Farbstoff fixierende Al_2O_3 wäscht man mehrmals mit Chloroform, Äther und schließlich mit Wasser. Der Farbstoff wird mit 70 Vol-%igem Äthanol extrahiert. — *Hautbräunungspräparate.* Zahlreiche derartige Präparate sind alkoholische Lösungen und daher direkt chromatographierbar. Andere verlangen besondere Reinigungsmaßnahmen. Als solche empfiehlt sich, 10 ml dieser Präparate mit 5 ml Eisessig zu versetzen und zur Trockne zu bringen. Den Rückstand nimmt man mit 10 ml Wasser auf und schüttelt diese Lösung mit 10 ml Petroläther und dann mit 10 ml Äther. Die so gereinigte wäßrige Lösung chromatographiert man. Sollte diese Arbeitstechnik nicht zum Erfolg führen, so dampft man 10—15 ml Präparat ein und verfährt nach MOTTIER und POTTERAT.

H. FREYTAG

Zum Nachweis von Farbstoffen in Schuhcreme und Schuhwichse empfehlen J. DESHUSSES und P. DESBAUMES[4] die Papierchromatographie.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 193—199 (1955). Lab. canton. chim., Genf (Schweiz).

[2] DESHUSSES, J., und P. DESBAUMES: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **44**, 500 (1953); **45**, 484 (1955); vgl. diese Z. **143**, 151 (1954); **148**, 451 (1955/56).

[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hygiene (Bern) **44**, 293 (1953).

[4] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 258—260 (1955). Lab. cantonal Chim., Genf (Schweiz).

Verff. arbeiten nach der aufsteigenden Methode mit Papier Whatman Nr. 1. Zur Trennung wasserlöslicher Farbstoffe werden 2 Lösungsmittelgemische angegeben: 96%iger Alkohol, Wasser und konz. Ammoniak (80 : 120 : 8) und ferner ein Gemisch von 2%igem, an Methylisobutylketon gesättigtem Ammoniak[1]. Für wasserunlösliche Farbstoffe (Sudangruppe) wird als trennscharfes Lösungsmittel eine Mischung von 85%iger Ameisensäure und Wasser (80 : 20) empfohlen. Die Entwicklungsdauer wird mit 5 Std angegeben. Zur Extraktion der Farbstoffe werden 1—2 g Substanz auf dem Wasserbad erwärmt und nach Vertreiben der flüchtigen Stoffe werden 0,2—0,3 g des Rückstandes in einem Reagensglas mit 10 ml 96%igem Alkohol versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol von 30° C aufgenommen, filtriert und abermals zur Trockne eingedampft. Nun werden die wasserlöslichen Farbstoffe durch Zugabe von Wasser gelöst und anschließend mit Petroläther ausgeschüttelt. Zur Chromatographie dienen sowohl der wäßrige Extrakt als auch der Petrolätherauszug. Fettlösliche Farbstoffe werden aus dem Rückstand des wäßrigen Extraktes mit Petroläther aufgenommen und unter Verwendung des 3. Lösungsmittels chromatographiert. DORIS HEILIGMANN

4. Analyse von biologischem Material

Aminosäuren. R. H. HACKMAN und M. LAZARUS[2] diskutieren die *Papierchromatographie von Aminosäuregemischen*, die Glutamin- oder Asparaginsäure enthalten, denn nach BECK u. a.[3] reagieren verschiedene Aminosäuren bei bestimmten Konzentrationen (0,05 m) und Laufmitteln miteinander unter Bildung mehrerer Flecke. Die Verff. wiederholten die Versuche mit Glutaminsäure und Glycingemischen verschiedener Zusammensetzung und erklären den mit den Laufmitteln Phenol-Butanol-Essigsäure auftretenden dritten Fleck nicht als von der Reaktion zweier Aminosäuren herrührend, oder von der Bildung der Pyrrolidoncarbonsäure, sondern als ein Umsetzungsprodukt der Glutaminsäure mit dem Lösungsmittel, das durch niedrigere Aminosäurekonzentration und andere Lösungsmittel, z. B. wäßriges Aceton, vermieden werden kann. Bei den gewöhnlich in der Papierchromatographie angewendeten Glutaminsäurekonzentrationen treten die Umsetzungen mit den Lösungsmitteln nicht auf.

HILDEGARD ZIMMERMANN-TELSCHOW

Zur Bestimmung der Aminosäuren in Eiweißhydrolysaten empfiehlt V. MAREČEK[4] ein Verfahren, bei welchem einerseits der Stickstoff der primären Aminogruppen nach VAN SLYKE bestimmt wird, anderseits ein zweidimensionales Papierchromatogramm hergestellt wird, bei welchem die Flecken visuell durch Vergleich mit auf demselben Chromatogramm erzeugten Standardflecken ausgewertet werden. Der chromatographische Befund wird korrigiert, indem man den nach VAN SLYKE erhaltenen Wert zugrunde legt. Die einzelnen Aminosäuren können auf diese Art mit einer Genauigkeit von 10—15% festgestellt werden. Die Genauigkeit kann auf 3%

[1] Siehe auch DESHUSSES, J., u. P. DESBAUMES: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 500 (1953); **45**, 484 (1954); **46**, 193 (1955); vgl. diese Z. **143**, 151 (1954); **148**, 451 (1955/56); **152**, 395 (1956).

[2] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **17**, 147—148 (1955). Division of Entomology, C. S. I. R. O., Canberra (Australien).

[3] BECK, M. T., und P. ÉBRÉY: Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **4**, 231 (1954); vgl. diese Z. **147**, 211 (1955).

[4] Československ. Farmac. **4**, 339—343 (1955) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Öle u. Fette, Prag.

gesteigert werden, wenn man die Fleckenintensität auf dem Chromatogramm spektrophotometrisch mißt. — In der Arbeit werden ferner die Bedingungen für die vollständige saure Hydrolyse der Eiweißkörper diskutiert und es wird eine neue Arbeitsweise zur Bestimmung des freien Ammoniaks in den Hydrolysaten beschrieben. A. KURTENACKER

W. GRASSMANN, K. HANNIG und M. PLÖCKL[1] beschreiben *eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Aminosäurezusammensetzung von Eiweißhydrolysaten durch Kombination von Elektrophorese und Chromatographie. — Ausführung.* 5—7 mg Protein und eine in der Zusammensetzung ähnliche Testmischung werden mit 1 ml 20%iger Salzsäure in Stickstoffatmosphäre hydrolysiert (24 Std. auf dem siedenden Wasserbad), über Phosphorpentoxyd mit Ätzkali eingedunstet und in 1 ml Wasser aufgenommen. (In Anwesenheit von Cystein und Tyrosin wird mit einem 1 : 1-Gemisch von 20%iger Salzsäure und 90%iger Ameisensäure hydrolysiert.) Die Gruppentrennung in die basischen und neutralen Aminosäuren, in Asparaginsäure, Glutaminsäure und das durch Perameisensäure zu Cysteinsäure oxydierte Cystin wird durch Elektrophorese an Sch. & Sch.-Papier Nr. 2040 durchgeführt, das zunächst durch 8stündiges Durchströmen bei 280—300 V mit Puffer p_H 3,9 (100 ml dest. Eisessig und 30 ml Pyridin in 5 l Wasser) gereinigt wird. 3—5 mg = 0,6 ml Hydrolysat werden anschließend innerhalb 6 Std aufgebracht, worauf man weitere 9 Std mit Pufferlösung durchströmt (mit der Testmischung wird genau so verfahren), um die gesamte Menge der getrennten Aminosäure in die Auffanggläschen zu überführen. Nach Testung des Inhaltes der einzelnen Gläschen auf Aminosäuren mit Ninhydrin werden die positiven der einzelnen Gruppen in je ein Spitzkölbchen gespült, eingedampft und die Rückstände in genau je 1 ml 0,05 n Salzsäure gelöst. In der Neutralfraktion können Glykokoll, Alanin und Oxyprolin durch eine zweite Elektrophorese bei Puffer p_H 2,3 (0,5 n Essigsäure) bei 600 V durch 6 Std Aufbringen und 9stündiges Nachspülen quantitativ in den Auffanggläschen getrennt werden. — Die Aminosäuremengen in den getrennten Fraktionen können nach S. MOORE und H. W. STEIN[3] quantitativ bestimmt werden. Die erhaltenen Extinktionswerte werden auf die bekannten Werte der Testmischung bezogen und in μM ausgedrückt. Liegt nur die der Extinktion entsprechende μM-*Summe* der verschiedenen Aminosäuren vor, wie bei der Neutral- und Basenfraktion, so wird papierchromatographisch zur Berechnung der einzelnen Gewichtsmengen weiter getrennt. 0,05 bis 0,1 ml der entsprechenden Fraktionen und ebensoviel Testmischung werden auf 12 cm breiten Papierstreifen Sch. & Sch. 2043 bM aufgetragen (4 Parallelbest.) und aufsteigend bei 25° C etwa 70 Std mit Phenol-Kresol 1 : 1 wassergesättigt chromatographiert. Zur Trennung von Leucin und Isoleucin sowie Cystin dient Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5). — Die Basentrennung gelingt aufsteigend auf 2043 bM-Papier mit Phenol-Kresol 1 : 1 (wassergesättigt) in Ammoniakatmosphäre. Nach Trocknung bei 35° C wird mit 90 Teilen Butanol, 10 Teilen Phenol und 1 g Ninhydrin beidseitig besprüht, an der Luft getrocknet und 3 min in ein geschlossenes Dampfbad (100° C) gebracht, danach bei 50° C im Trockenschrank getrocknet. Zur sofortigen Auswertung werden die Chromatogramme in 4 cm-Streifen geschnitten (Laufrichtung), mit Transparenzöl[4] durchtränkt und im Vakuum zwischen 2 Glas-

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **299**, 258—276 (1955). Max-Planck-Institut f. Eiweiß- u. Lederforsch., Regensburg.

[2] GRASSMANN, W., und K. HANNIG: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **292**, 32, (1953).

[3] J. biol. Chemistry **176**, 367 (1948); vgl. diese Z. **135**, 206, 209 (1952).

[4] GRASSMANN, W., und K. HANNIG: Hoppe-Seyler's Z. physiol. chem. **290**, 1 (1952); vgl. diese Z. **140**, 293 (1953).

platten bei 546 mμ photometriert. Prolin[1], Oxyprolin[2] und Tryptophan[3] werden gesondert bestimmt. Die photometrisch erhaltenen Flächenwerte werden nach der Testmischung in μM umgerechnet, die Differenzen der μM-Summe vor und nach der Gruppentrennung darf $\pm$ 5% nicht überschreiten. Die Fehlerbreite der Methode bei synthetischen Gemischen war 2—3% des Wertes. Anwendung des Verfahrens auf Casein, Collagen und Insulin werden beschrieben.

Die Bestimmung von Aminosäuren in Bodenhydrolysaten führte F. J. Sowden[4] im Anschluß an frühere Arbeiten[5] im Wesentlichen auf Grund der Arbeitsweise von S. Moore und W. H. Stein[6] durch. 10 g Erde wurden mit 250 ml 6 n Salzsäure 24 Std am Rückflußkühler gekocht, von ungelöstem Material abzentrifugiert und 2 mal mit Wasser gewaschen. Die Flüssigkeit wurde im Vakuum eingedampft, mit 10 ml Wasser aufgenommen und das Unlösliche absitzen gelassen. Amino-Stickstoff wurde nach van Slyke bestimmt. Die Säulen[6] (0,9 und 1,1 cm $\varnothing$) wurden mit Harz nach Moore beschickt. Sie hatten eine Durchlaufzeit von 3—4 ml bzw. 4—4,5 ml/Std unter normalem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur. Sie wurden mit je 1 ml Hydrolysat beschickt, dem in einigen Versuchen verschiedene Aminosäuren zur Kontrolle und Identifizierung der Elutionsspitzen zugesetzt waren. Mit einem Puffer von p_H 3,41 wurde eingewaschen. Nach Erscheinen von Asparaginsäure-Prolin im Eluat wurde auf den Puffer von p_H 4,25 gewechselt. Die Trennung der einzelnen Aminosäuren war nicht ganz befriedigend. Je 0,5 ml Proben des Eluats wurden mit 1 ml Ninhydrinreagens nach S. Moore und W. H. Stein[7] 20 min im Wasserbad gekocht, 10—15 min abgekühlt, mit Puffer auf 5 ml verdünnt und durch CO_2-Strom vermischt. Innerhalb einer halben Stunde wurde colorimetrisch gemessen und an Hand der jeweiligen Eichkurven ausgewertet. Papierchromatographische Bestimmungen liefen zur Identifizierung parallel. Die Analysen von 3 Erden (ohne die basischen Aminosäuren) zeigten im Aminosäuregehalt keinen besonderen Unterschied.

T. L. Hardy, D. O. Holland und J. H. C. Nayler[8] stellen eingehende Untersuchungen über die *papierchromatographische Trennung* der *Aminosäuren* an. Es werden die R_f-Werte der gemeiniglich in der Natur vorkommenden Aminosäuren mit 55 Lösungsmittelgemischen nach einem besonderen System geprüft, und eine Methode entwickelt, um 16 von 18 Aminosäuren rasch in nur einem zweidimensionalen Chromatogramm zu identifizieren. Alle 18 Aminosäuren können in 4 eindimensionalen Chromatogrammen (auf etwa 30$\times$30 cm-Bogen) getrennt werden. Als die drei besten Lösungsmittelkombinationen für die zweidimensionale Papierchromatographie erwiesen sich: 1. Äthanol-n-Butanol-Wasser-Piperidin (10:10:5:2) und n-Propanol-Butanon-Wasser-Dicyclohexylamin (10:10:5:2); 2. Äthanol-n-Butanol-Wasser-Diäthylamin (10:10:5:2) und n-Butanol-Aceton-Wasser-Dicyclohexylamin (10:10:5:2) und 3. Äthanol-n-Butanol-Wasser-Propion-

[1] Grassmann, W., und K. v. Arnim: Liebigs Ann. Chem. **509**, 288 (1934); vgl. diese Z. **110**, 215 (1937).

[2] McFarlane, W. D., und G. H. Guest: Canad. J. Res. **17**, 139 (1939).

[3] Winkler, S.: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **228**, 50 (1934); vgl. diese Z. **105**, 302 (1936).

[4] Soil Sci. **80**, 181—188 (1955). Dpmt. of Agricult., Ottawa (Canada).

[5] Sowden, F. J., D. I. Parker and H. J. Atkinson: Sci. Agr. **32**, 127 (1952).

[6] J. biol. Chemistry **192**, 663 (1951); vgl. diese Z. **136**, 371 (1952).

[7] J. biol. Chemistry **176**, 367 (1948); vgl. diese Z. **135**, 206, 208 (1952).

[8] Analyt. Chemistry **27**, 971—974 (1955). Beacham Res. Labs., Ltd., Betchworth, Surrey und C. L. Bencard, Ltd., London N. W. 10 (England).

säure (10:10:5:2) und n-Butanol-Aceton-Wasser-Dicyclohexylamin (10:10:5:2). Für 2 μl Aminosäurenmischung auf einem etwa $7\frac{1}{2} \times 7\frac{1}{2}$ cm Bogen (Whatman Nr. 1) genügen 1 Std Entwicklung in jeder Richtung zur fast vollständigen Trennung (außer Leucin und Isoleucin, Methionin und Valin). Für 4 μl Aminosäurelösung auf etwa 16 cm^2 reichen $3\frac{1}{2}$ Std in jeder Richtung zur Identifizierung außer bei Leucin/Isoleucin. Zur eindimensionalen Chromatographie für 18 Aminosäuren werden weitere 4 Lösungsmittel vorgeschlagen und 16 Std absteigend bei 20° C entwickelt. Alle Chromatographierbogen wurden bei 75° C 15 min getrocknet, in eine 0,25%ige Ninhydrinlösung in Aceton, das 7% Eisessig enthält, getaucht und 5 min bei 75° C erhitzt. War den Laufmitteln Cyclohexylamin oder Dicyclohexylamin zugesetzt, so färben sich die Aminosäureflecke charakteristisch bunt und können so auch bei unvollständiger Trennung gut identifiziert werden.

Zur Bestimmung von β-Oxyaminosäuren empfehlen L. Wiseblatt und W. B. McConnell[1] eine Abänderung der Methode von D. D. van Slyke, A. Hiller und D. A. MacFadyen[2], die auf der Oxydation der Oxyaminosäuren durch Perjodsäure und Bestimmung des nach dem Schema $R \cdot CHOH \cdot CHNH_2 \cdot COOH \rightarrow R \cdot CHO + CHO \cdot COOH + NH_3$ entstandenen Ammoniaks beruht. Während van Slyke u. Mitarb.[2] das Ammoniak in Borsäurelösung saugen, verwenden Wiseblatt und McConnell[1] das Mikrodiffusionsverfahren nach E. J. Conway[3]. 1,5 ml einer 2%igen Borsäurelösung [mit 0,1% Gehalt an Bromkresolgrün + Methylrot (2:1)] werden in den mittleren Raum der Conway-Zelle pipettiert, 1 ml Probelösung (ungefähr 10 Mikroäquivalente β-Oxyaminosäure enthaltend) kommt in die äußere Kammer. Kurz bevor die Zelle geschlossen wird, gibt man 0,5 ml 0,5 m Perjodsäurelösung, 0,5 ml Glycinlösung (5%ig in 1 n Natronlauge) und 1,5 ml 41%ige KBO_2-Lösung zu der Probe. Nach 5 Std wird der Inhalt des inneren Raumes mit einer Standardsalzsäurelösung titriert, und das absorbierte Ammoniak berechnet. Ein Kontrollversuch ohne Perjodsäure gibt den Wert für „vorher vorhandenes" Ammoniak der von dem Gesamtammoniak abzuziehen ist. Bei Versuchen mit Serin und Threonin wurden die angewandten Mengen zu 99,5—100,4% wiedergefunden. In Proteinhydrolysaten wird Threonin nach der Methode von T. Winnick[4] bestimmt, und das Threonin-Ammoniak vom Perjodat-Ammoniak abgezogen; der Rest ist Serin. Oxylysin, Glucosamin und Äthanolamin stören. Die Erprobung der Methode erfolgte an 4 Proteinen. Hildegard Zimmermann-Telschow

Zur Trennung verschiedener jodhaltiger Aminosäuren mittels ein- und zweidimensionaler Papierchromatographie benutzen J. Roche, R. Michel und J. Nunez[5] flüchtige Puffer und Lösungsmittel. So ist eine gute Trennung von Jodiden, *Tyrosin, 3-Monojodtyrosin(MJT), 3,5-Dijodtyrosin(DJT), 3-Monojodthyronin (3-MJTh), 3,3'-Dijodthyronin(3,3'-DJTh), 3,5-Dijodthyronin(3,5-DJTh), 3,5,3'-Trijodthyronin (3,5,3'-TRJTh), 3,3',5'-Trijodthyronin (3,3',5'-TRJTh) und Thyroxin(Tx)* möglich. Lösungsmittel sind: A) 95%iges Äthanol-0,2 m Ammoniumcarbonatlösung - 0,2 m Ammoniumacetatlösung (1:0,5:0,5) (16—17° C, pH 7,4); B) 95%iges Äthanol-0,2 m Ammoniumcarbonatlösung (1:0,5) (16 bis 17° C, pH 7,8); C) Methanol-0,2 m Ammoniumacetatlösung (1:2,5) (4—5° C, pH 6,2). Im

[1] Canad. J. Chem. **33**, 1452—1453 (1955). Nation. Res. Council, Saskatoon, Saskatchewan (Canada).

[2] J. biol. Chemistry **141**, 681 (1941).

[3] Mikrodiffusion analyses and volumetric error. Revised Edit, Crosby, Lockwood & Son, London (1947).

[4] J. biol. Chemistry **142**, 461 (1942).

[5] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **37**, 809—817 (1955). Collège de France, Paris.

aufsteigenden Verfahren benutzen Verff. Whatman-Papier Nr. 1. Aus dem entwickelten Papier lassen sich die Lösungsmittel durch 15 min langes Erhitzen auf 40—50° C, aus den Eluaten der Flecken durch mäßiges Erwärmen oder im Exsiccator entfernen. Das Sichtbarmachen der Flecken erfolgt mit folgenden Reagentien (Erfassungsgrenze in Klammern): Ninhydrin (15—40 μg), diazotierte Sulfanilsäure nach PAULY — roter Fleck auf hellgelbem Grund — (20—50 μg bei Verbindungen mit Phenolgruppierung) und Cer(IV)-sulfat + Na-Arsenit nach C. H. BOWDEN, N. F. MACLAGAN und J. H. WILKINSON[1] (0,5—4 μg). In entsprechenden Fällen ist Autoradiographie möglich. Die R_f-Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	A	B	C
Tyrosin	0,60	0,47	0,60
MJT	0,51	0,45	0,45
DJT	0,34	0,30	0,35
3MJTh	—	—	0,00
3,3′DJTh	0,70	0,70	0,23
3,5DJTh	—	—	0,00
3,3′5′TRJTh	0,63	0,60	0,00
3,5,3′TRJTh	0,71	0,74	0,00
Tx	0,60	0,60	0,00
Jodide	0,70	0,71	0,68

Eine bessere Trennung der Jodthyronine gelingt mit n-Butanol durch zweidimensionale Papierchromatographie mit Lösungsmittel A, B oder C in der einen, und dem Gemisch n-Butanol— Dioxan 2 n-Ammoniak in der anderen Richtung.

E. MÜLLER

Über Störungen der Aminosäureanalyse durch Polyphenole berichtet K. W. DE WITT[2]. Bei Anwendung der Kupfermethode von C. G. POPE und M. F. STEVENS[3] in der Modifikation von A. J. WOIWOD[4] zur Bestimmung der Aminosäuren in Extrakten aus Kakaobohnen (unter Verwendung von 70%igem Alkohol) werden zu hohe Aminosäurewerte erhalten, was auf die Anwesenheit der erheblichen Mengen an Polyphenolen zurückgeführt wird, denn deren teilweise Entfernung durch Adsorption an Zeokarb 225 mit anschließender Elution mit Ammoniak reduzierte den erhöhten Wert. Es ließ sich weiterhin zeigen, daß unter den Bedingungen der Methode Kupfer von Catechin und Hydrochinon, jedoch nicht von Resorcin komplex gebunden wird. Auch die VAN SLYKE-Bestimmung soll nach H. E. CARTER und S. R. DICKMAN[5] durch Polyphenole gestört werden. Die colorimetrische Ninhydrinbestimmung von L. F. WIGGINS und J. H. WILLIAMS[6], auf den Äthanolextrakt unmittelbar angewendet, gibt zufriedenstellende Werte. In Gegenwart des bei diesem Verfahren angewendeten sauren Puffers geht die Eigenfarbe der Lösung rasch zurück und stört daher die photometrische Bestimmung nicht. L. ACKER

[1] Biochemic. J. **59**, 93 (1955).
[2] Chem. and Ind. **1955**, 1551. Imp. Coll. of Tropical Agricult., Trinidad, B. W. I.
[3] Biochemic. J. **33**, 1070 (1939).
[4] Biochemic. J. **45**, 412 (1949); vgl. diese Z. **135**, 207 (1952).
[5] J. biol. Chemistry **149**, 571 (1943).
[6] J. Agric. Food Chem. **3**, 341 (1955).